ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE
20

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR SCIENCES PHYSIQUES

PAR

DIAMENT née MOLLER Kirsten Aase

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la structure cristalline de différents graphites ou carbones formés à basse température en présence de fer

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 juin 1965, devant la Commission d'examen

MM. GUINIER — Président

LACOMBE, MERING — Examinateurs

ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE
20

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR SCIENCES PHYSIQUES

PAR

DIAMENT née MOLLER Kirsten Aase

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la structure cristalline de différents graphites ou carbones formés à basse température en présence de fer

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 juin 1965, devant la Commission d'examen

MM. GUINIER — Président
LACOMBE, MERING — Examinateurs

UNIV. LEIDEN BIBL.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.... M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PREMANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith.& Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo.
	MATHIEU J. P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	PORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo.compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHADX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo.& cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim.(Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUSSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math.I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCRODX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp.des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math.MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général ... R. POULAIN

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur A. GUINIER pous ses conseils et pour le temps qu'il a bien voulu consacrer à l'examen de nos travaux.

Notre gratitude va également à Monsieur J. MERING, Directeur de Recherches au Centre National des Recherches Scientifiques, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée.

Ce travail a été suggéré par Monsieur J. POMEY, Directeur Scientifique Honoraire à la Régie Nationale des Usines Renault auprès de qui nous avons toujours trouvé les encouragements et l'appui dont nous avions besoin. Qu'il en soit vivement remercié.

Nous remercions aussi la Direction du Laboratoire de la Régie Nationale des Usines Renault pour les facilités matérielles qu'elle nous a accordées, ainsi que la Direction Générale des Usines pour l'autorisation de publier les résultats de nos travaux.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

CHAPITRE I - ETAT ACTUEL DE LA CONNAISSANCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU GRAPHITE AINSI QUE DES CARBONES GRAPHITISANTS ET NON GRAPHITISANTS

1.1. Introduction 7

1.2. Structures du graphite 8

1.3. Composés du graphite 10

1.3.1. Propriétés électroniques du graphite 10

1.3.2. Composés de substitution 10

1.3.3. Composés d'insertion 11

1.3.4. Composés d'adsorption superficielle 11

1.3.5. Composés de type oxyde ou sel 12

1.4. Structure cristalline des carbones prégraphitiques 13

1.4.1. Carbones tendres et carbones durs 13

1.4.2. Imperfections dans la structure cristalline du graphite et des carbones - définition du degré de graphitation 13

1.4.3. Révision de l'ancienne théorie de la graphitation 15

1.4.4. Noirs de carbone 15

CHAPITRE II - ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DES GRAPHITES DES FONTES

2.1. Introduction 17

2.2. Graphite "Kish" 18

2.3. Description qualitative des cristaux du graphite "Kish" 18

2.4. Mesures précises des paramètres de la maille 22

2.5. Morphologie des lamelles de "Kish" 24

2.5.1. Croissance 24

2.5.2. Taches supplémentaires au voisinage des réflexions $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ 25

Pages

2.5.3. Vérification par mesure magnétique 25

2.5.4. Résultat d'un nettoyage prolongé des lamelles 27

2.5.5. Récapitulation des résultats de l'étude du graphite "Kish" 28

2.6. Sphérules de graphite..... 28

2.7. Décomposition de la cémentite 30

2.8. Discussion et conclusion du chapitre II 31

CHAPITRE III - ETUDE DE LA STRUCTURE DU CARBONE FORME A 450° - 600°C PAR DECOMPOSITION DE L'OXYDE DE CARBONE AVEC DU FER COMME CATALYSEUR.

3.1. Introduction 36

3.2. Echantillons étudiés 37

3.3. Analyse qualitative par diffraction des rayons -X..... 40

3.3.1. Mode opératoire..... 40

3.3.2. Dépouillement des diagrammes aux rayons -X - analyse au thermomagnétomètre Chevenard 40

3.3.3. Etude particulière du produit de réaction formé à 475°C et ensuite lavé à l'acide chlorhydrique dilué dans l'appareil SOXHLET pendant 48 heures. 43

3.3.4. Discussion de l'étude qualitative..... 46

3.4. Le profil de la raie (0002) en fonction de la température de formation du carbone - Détermination du degré de graphitation 49

3.4.1. Mode opératoire - description de l'appareillage 49

3.4.2. Essais sur échantillons non purifiés ou purifiés par lavage..... 50

3.4.3. Essais sur échantillons purifiés à 1 000°C dans un courant de chlore..... 59

3.5. Discussion et conclusion du chapitre III 61

CHAPITRE IV - ETUDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS -X AUX FAIBLES ANGLES

4.1. Introduction 65

4.2. Présentation de la diffusion centrale 65

Pages

4.3. Calcul des surfaces spécifiques et de l'étendue des domaines d'hétérogénéité 65

4.3.1. Considérations théoriques 65

4.3.2. Résultats expérimentaux 69

4.4. Discussion et conclusion du chapitre IV 71

CONCLUSION GENERALE 73

ANNEXES I - Théorie de diffraction des cristaux de graphite partiellement ordonnés 74

II - Théorie de la diffusion centrale 79

BIBLIOGRAPHIE 84

CHAPITRE I

ÉTAT ACTUEL DE LA CONNAISSANCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU GRAPHITE AINSI QUE DES CARBONES GRAPHITISANTS ET NON GRAPHITISANTS

I. I. INTRODUCTION

Depuis que le graphite de grande pureté joue un rôle essentiel dans la construction des piles thermonucléaires, de très nombreux travaux ont été publiés sur sa structure, ses propriétés électroniques, le mécanisme de sa formation à partir de certaines matières organiques, etc...

On peut s'étonner que peu de chercheurs aient essayé de reporter ces connaissances nouvellement acquises sur une science très ancienne, la métallurgie.

Un fondeur sait par expérience comment il faut couler la fonte grise pour que le carbone soit réparti en lamelles à travers la masse. Il sait aussi que certains traitements thermiques de la fonte blanche décomposent le carbure instable de fer, la cémentite, en donnant du carbone qui tantôt prend la forme de sphérules, tantôt de lamelles. Il nommera, à juste titre, lamelles et sphérules, graphite, mais est-ce que ce graphite formé à des températures bien inférieures aux températures de formation du graphite issu de matières organiques possède les mêmes défauts structuraux, un degré de graphitation semblable ?

Nous avons tenté d'apporter notre contribution à ce problème auquel un autre vient s'ajouter comportant l'étude de la structure du carbone déposé accidentellement au cours de la cémentation gazeuse. Bien que différents en l'occurence ces trois modes de formation de carbone ont un point commun, la présence du fer.

Notre travail se résume ainsi à l'étude de la structure des carbones ou graphites formés aux quatre températures indiquées sur le diagramme Fer-Carbone, figure 1.

1/ Le graphite "Kish" qui se sépare par flottation à la solidification des fontes grises sursaturées en carbone. Température de formation de l'ordre de 1 650° C.

2/ Le graphite formé par décomposition de cémentite Fe_3C vers 1 150-1 200° C.

3/ Quelques sphérules de graphite extraites par voie électrolytique d'une fonte blanche recuite vers 930° C.

4/ Le carbone formé par dissociation de l'oxyde de carbone avec du fer comme catalyseur à 450-600° C.

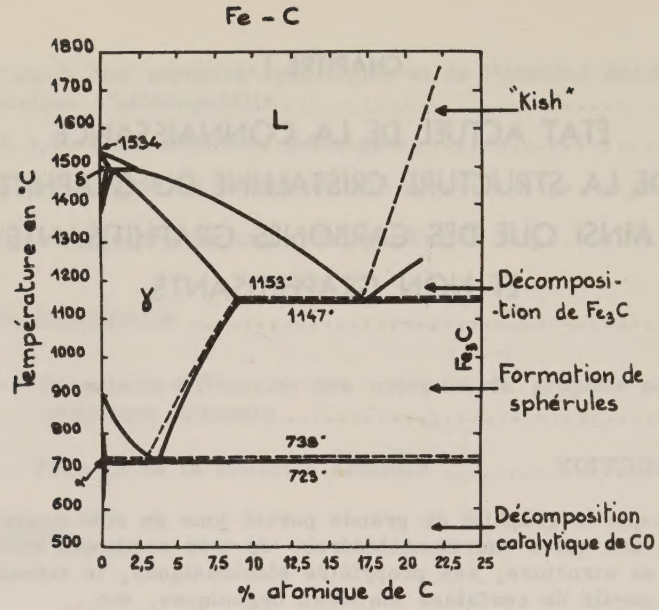


Figure 1 - Diagramme d'équilibre Fer - Carbone sur lequel nous avons porté les températures de formation des quatre graphites étudiés.

1.2. STUCTURES DU GRAPHITE

On admet actuellement deux structures cristallines du graphite : α et β

La structure α (W.H. BRAGG et W.L. BRAGG (1913-14) ; A.W. HULL (1917) ; P. DEBYE et P. SCHERRER (1917) ; J.D. BERNAL (1924) ; O. HASSEL H. MARCK (1924) ; C. MAUGUIN (1926) ; (1928)) est hexagonale. Les atomes de carbones forment des hexagones plans situés en couches parallèles. La répartition des couches se fait suivant un schéma de type ABABAB....., un atome de la couche B se trouvant au-dessus du centre d'un hexagone de la couche A (figure 2.

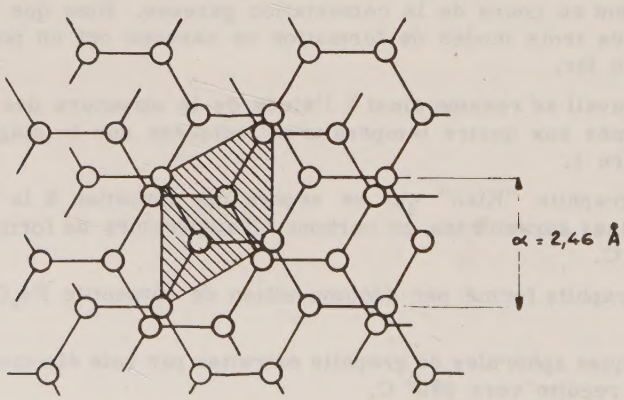


Figure 2 - Projection de la structure α de graphite sur le plan (0001). Les couches de carbone sont dessinées légèrement déplacées l'une par rapport à l'autre.

La partie hachurée de la figure 2 indique la base de la maille élémentaire aux dimensions : a = 2,46 Å ; c = 6,72 Å (*). La distance interatomique C-C (côté de l'hexagone) dans les couches est égale à 1,42 A. Celle qui sépare deux couches consécutives est égale à c/2 = 3,36 Å. La structure β a été proposée par H. LIPSON et A. R. STOKES (1942) pour expliquer la présence de certaines raies observées dans les diagrammes de poudres par D. LAIDLER et A. TAYLOR (1940). La répartition des atomes de carbones dans les couches est semblable à celle du graphite α, mais les couches se suivent selon le schéma ABCABCABC..... (figures 3 a et 3 b). Ceci revient à choisir une maille avec paramètre $c_\beta = 3/2\ c_\alpha$; a_β restant égal à a_α On constate en effet, si l'on emploie les paramètres de la maille pour attribuer des indices aux raies supplémentaires observées par LAIDLER et TAYLOR que seuls des indices de type hki 2/3 *l* peuvent convenir. On peut considérer la structure β comme étant rhomboédrique avec a = 3,636 Å, α = 39°49', ou hexagonale avec a = 2,46 A et c = 10,1 Å.

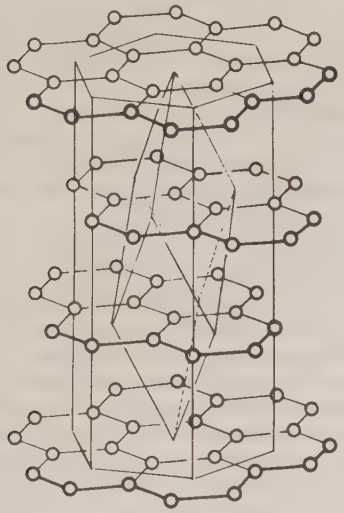


Figure 3a - Structure β de graphite.

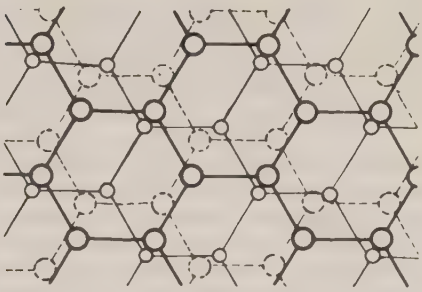


Figure 3b - Projection de la structure β sur le plan (0001). Les couches de carbone sont déplacées pour montrer les atomes cachés.

LIPSON et STOKES estiment que le graphite naturel contient environ 17 % de la structure β tandis que H. JAGODZINSKI (1949) trouve des proportions bien inférieures (4 à 5 %). Cette contradiction est expliquée dans un travail de G.E. BACON (1950) qui montre que la teneur en β est effectivement très faible dans du graphite naturel mais qu'elle augmente considérablement avec l'écrouissage provoqué par la préparation de l'échantillon pour la diffraction -X. En plus des deux structures α et β, dont l'existence ne laisse plus de doute, L. PAULING et J.L. LUKESH (1950) en ont proposé une troi-

---

(*) Dans tout ce travail nous utiliserons les nouvelles valeurs des longueurs d'onde exprimées en Angström, qui s'obtiennent à partir des anciennes valeurs exprimées en KX en les multipliant par le facteur 1,00202 (BRAGG (1947)).

sième, orthorhombique avec : a = 2,46 Å, b = 4,254 Å, c = 6,696 Å. Mais il semble que cette proposition soit basée sur une erreur expérimentale (identification erronée des réflexions dans un cristal maclé).

1.3. COMPOSES DU GRAPHITE

1.3.1. Propriétés électroniques du graphite

Le carbone (n° atomique 6) possède deux électrons sur la couche K et quatre sur la couche L. Les deux premiers sont dans l'orbite 1s, les quatre autres dans les orbites 2s et 2p. La configuration abrégée s'écrit $(1s)^2$, $(2s)^2$, $(2p)^2$. Cette disposition ne laisse que deux électrons non restreints, par conséquent, elle ne confère que la valence 2 au carbone (carbone dans CO). Pour arriver à la valence 4 il faudrait admettre qu'un électron passe de l'orbite 2s à 2p ($s^2p^2 \longrightarrow sp^3$) pour donner quatre électrons non restreints. Ce "passage" peut se faire de deux manières : soit en formant quatre orbites équivalentes dont les axes sont dirigés vers les coins d'un tétraèdre, soit en formant trois orbites équivalentes situées dans un plan, les axes de rotation étant dirigés vers les sommets d'un triangle équilatéral, et une quatrième orbite de plus faible énergie dont l'axe est perpendiculaire au plan du triangle. On appelle cette fusion des orbites suivie d'une nouvelle répartition : "hybridation". Lorsqu'un atome s'approche d'un autre atome il peut y avoir intéraction entre les orbites et formation d'orbites moléculaires. On désigne celles-ci par les lettres σ, π, φ et δ suivant que la composante du moment angulaire le long d'une ligne joignant les deux nucléi prend les valeurs de 0 ; + 1 ; + 2 ; + 3. Dans le cas du graphite chaque atome de carbone est entouré de quatre électrons, trois de type σ, formant des liaisons planes, régulières, dans les couches de structure aromatique et un quatrième de type π qui renforce la cohésion interne des couches en réduisant la longueur des liaisons C-C à 1,42 Å au lieu de 1,54 comme dans le diamant. Les électrons π remplissent les bandes d'énergie les plus occupées et peuvent avoir suffisamment d'énergie pour passer dans la bande conductrice laissant des trous dans la bande inférieure et donnant au graphite un caractère semiconducteur. Les forces de cohésion entre les couches sont de type Van der Waal, c'est-à-dire elles sont dues à l'attraction entre les nuages électroniques qui possèdent une répartition dissymétrique des charges (W.G. PALMER (1946)).

La configuration électronique particulière du graphite expliquerait sa tendance marquée à la formation de composés de type divers.

Nous connaissons actuellement quatre types de composés :

1. Composés de substitution
2. Composés d'insertion
3. Composés d'adsorption superficielle
4. Composés de type oxyde ou sel dans lesquels le réseau du graphite se trouve profondément changé.

1.3.2. Composés de substitution :

Ces composés correspondent aux solutions solides de substitution des métaux. Certains graphites ou carbones graphitiques étant semi-conducteurs on pourrait donc penser que ces graphites formeraient des composés de substi-

tution analogues aux composés connus de Silicium et de Germanium (Si-N ; Si-P ; Si-Sb ; Si-Al ; Si-B et les composés analogues de Germanium). GRISWALD, PFISTER et VAN ROOSBROECK (1951) ont réussi à mettre en évidence des anomalies de conductibilité dans un carbone contenant du Bore, mais probablement à cause des difficultés expérimentales ceci reste l'unique exemple d'un composé de substitution de graphite.

1.3.3. Composés d'insertion

On connait un très grand nombre de composés d'insertion de graphite. G.R. HENNIG (1956) distingue entre composés de type "accepteur" et composés de type "donateur". Les premiers sont caractérisés par un transfert d'électrons du graphite à l'impureté introduite, dans les seconds le même transfert d'électrons se fait en sens inverse. Dans le tableau n° 1 nous avons reproduit le classement établi par R. GROFT (1957) et reprit par HENNIG des composés actuellement connus. On les appelle aussi "composés lamellaires" afin de souligner que la structure lamellaire du graphite persiste dans ces composés bien que les couches de carbone s'écartent plus ou moins pour permettre l'insertion des atomes étrangers.

Tableau I

Composés d'insertion du graphite (d'après Croft et Hennig)

Accepteurs		Donateurs	
Réactif	Composé	Réactif	Composé
Cl_2	$C_n^+ Cl^- 3Cl_2$	K	$C_n^- K^+ 2K$ (?)
Br_2	$C_n^+ Br^- Br_2$	Rb	
ICl		Cs	
$FeCl_3$	$C_n^+ Cl^- FeCl_3 3FeCl_3$	NH_3	$C_n^- NH_4^+ 2ONH_3$
$SbCl_5$		CH_3NH_2	
UCl_4	$C_n^+ Cl^- UCl_4 3UCl_4$		
H_2SO_4	$C_n^+ HSO_4^- 2H_2SO_4$		

1.3.4. Composés d'adsorption superficielle

Leur formation est conditionnée par l'existence de liaisons non saturées aux bords des couches de carbone. Ces électrons libres peuvent soit s'accoupler avec des électrons π en formant une spin-paire complète, soit "absorber" des atomes étrangers. L'étude de tels composés a été effectuée en particulier par mesure de résonance paramagnétique (G. R. HENNIG et B. SMALLER (1956). On peut supposer que les liaisons électroniques non saturées aux bords des couches de carbone augmentent le paramagnétisme du réseau. Si ces liaisons sont saturées par la présence d'autres atomes il est à prévoir un changement dans le paramagnétisme. Pour différentes sortes de graphite HENNIG et SMALLER ont trouvé que la concentration des centres de spin est d'environ 10^{-4} par atome de carbone. Ce chiffre varie avec l'origine du graphite, avec le traitement thermique qu'il a subi, ainsi qu'avec la concentration des atomes étrangers.

1.3.5. Composés de type oxyde ou sel dans lesquels le réseau se trouve profondément changé

Dans ce type de composés les atomes étrangers sont liés aux atomes de carbone par des forces covalentes. Les atomes de carbone ont la configuration tétraédrique, les plans de carbone ont disparu et il n'y a plus d'électrons conducteurs disponibles. Par conséquent, les composés sont des isolants, ils sont de couleur jaune ou blanche. Dans ce groupe, on connaît l'Oxyde Graphitique qui se forme lors de l'action d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique concentré sur le graphite. Le produit séché contient toujours un peu d'eau, il est donc très difficile de calculer le nombre exact d'atomes d'oxygène par rapport aux atomes de carbone. La formule la plus fréquemment admise est C_3O. La structure, proposée par G. RUESS (1946) se rapproche d'une structure hydroaromatique (figure 4). L'angle de valence C-O-C est de 120°.

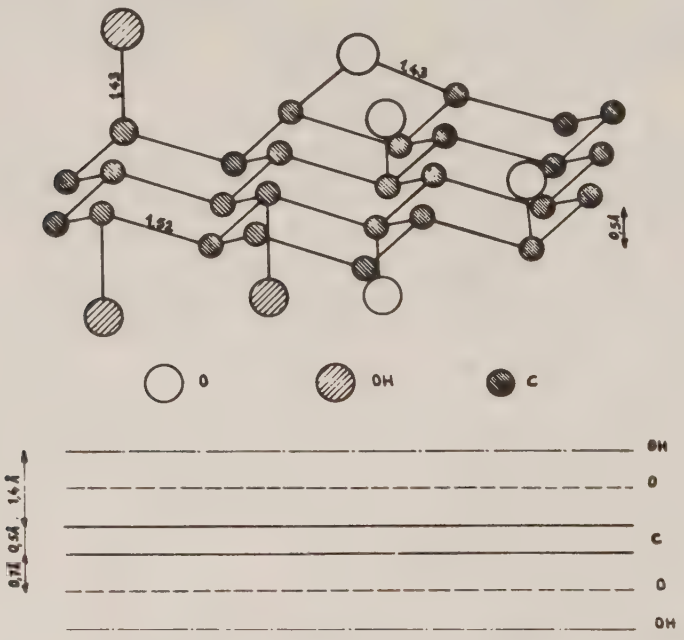


Figure 4 - Oxyde graphitique d'après RUESS

Comme l'oxygène, le fluor à température élevée et le brome dilué dans l'acide sulfurique à température ordinaire s'insèrent dans le graphite en formant des dérivés halogénés. Les fluorures ont été étudiés par RUFF et BRETTSCHNEIDER (1934), U., HOFFMANN (1939) D.E. PALM et K.D. WADSWORTH (1948) ainsi que par W. et G. RUDORFF (1947). RUFF et BRETTSCHNEIDER ont réussi la synthèse du produit CF ; W. et G. RUDORFF ont isolé un composé moins riche en fluor : $(C_4F)n$. Le brome donne des composés du même type que les fluorures (RUDORFF (1947) ; BRASS et CLAR (1936) ; ZINK et PONGRATZ (1937)).

1.4. STRUCTURE CRISTALLINE DES CARBONES GRAPHITISANTS ET NON GRAPHITISANTS

1.4.1. Carbones tendres et carbones durs

D'une manière générale les carbones ainsi que les graphites polycristallins sont formés à partir de substances organiques par traitement thermique sous vide ou sous atmosphère réductrice. E.A. KMETKO (1956) souligne qu'indépendamment de la nature du matériau du départ, qu'il soit de type alifatique ou aromatique, on aboutira à une polymérisation en anneaux de type benzène. Le début de la polymérisation se situe vers 800° C à 1 000° C. Les anneaux se lient entre eux pour former des morceaux de plans de graphite qui pourtant ne prennent pas tout de suite une même orientation dans l'espace. Il se forme ce que l'on appelle la structure turbostratique (J. BISCOE et B.E. WARREN (1942)). Les diagrammes -X de poudres de ces carbones montrent en plus des réflexions (000l) des bandes diffuses aux indices bidimensionnels (hk) (WARREN (1941)). Toutes les réflexions (hkl) ($l \neq 0$) du graphite sont absentes du diagramme, ce qui prouve l'absence d'arrangement d'atomes en trois dimensions, les carbones en question étant à l'état non graphitique (R. FRANKLIN (1951). Par chauffage à des températures plus élevées (1 700° C à 3 000°C), certains carbones non graphitiques graphitisent. On les appelle aussi carbones tendres. Ils partagent avec le graphite deux de ses propriétés chimiques fondamentales : celle de réagir avec les réactifs de Brodie (acide nitrique fumant plus chlorate de potassium) pour former l'acide graphitique, celle de former des composés lamellaires avec trois métaux alcalins, (K. Rb. Cs).

Il existe aussi des carbones graphitiques qui ne graphitisent pas ou très peu, même par chauffage jusqu'à 3 000° C. Ceux-là s'appellent carbones durs. Comme exemple de carbones graphitisants ou tendres nous pouvons citer les carbones formés à partir de chlorure de polyvinyl, de coke de pétrole, ou de brai de houille, tandis que les carbones non graphitisants ou durs sont formés par exemple à partir de chlorure de polyvinylidène, du charbon de sucre ou des charbons d'hexachlorobenzène (R. FRANKLIN). La cinétique de la pyrolyse doit être décisive pour le résultat qui n'est pas toujours prévisible d'après la constitution du corps de départ. Ainsi, l'anthracène donne un carbone tendre tandis que le phénantrène forme un carbone dur. La distinction entre les deux classes n'est pas non plus toujours très nette. On rencontre des cas intermédiaires comme par exemple les cokes formés par certains anthracites qui ont toutes les propriétés des carbones durs mais qui chauffés au-dessus de 2 000° C subissent une transformation brusque en carbone tendre (graphitable).

1.4.2. Imperfections dans la structure cristalline du graphite et des carbones-définition du degré de graphitation

Les imperfections dans la structure cristalline du graphite et des carbones sont selon ce que nous pouvons appeler l'ancienne théorie, de trois sortes :

a) Fautes dues à des variations dans les distances réticulaires entre plans parallèles.

b) Fautes de déplacements latéraux des plans parallèles, ceux-ci étant empilés avec les distances réticulaires correctes le long de la normale mais ayant une orientation quelconque autour de cette même normale.

c) Fautes de séquence.

Dans le but d'étudier ces défauts J. MAIRE et J. MERING (1957) ont repris un travail de C.R. HOUSKA et B.E. WARREN (1954 - 1956) qui étudièrent la disparition progressive du désordre au cours de la graphitation d'un coke. Les fautes dues à des variations dans les distances entre plans parallèles se manifestent dans le profil des raies aux indices (000l), tandis que la disparition du deuxième type de fautes se traduit par une modulation de la bande de réflexion aux indices (11), qui se sépare progressivement en deux raies distinctes (110) et (112). Les bandes aux indices (h,k) dont $h - k \neq 3n$ donnent enfin des indications au sujet de la troisième sorte de désordre : la présence de séquence ABC.... au lieu des séquences normales ABA..... Autrement dit, elles renseignent sur la présence de la structure β du graphite. MAIRE et MERING ont étudié un carbone obtenu par pyrolyse à 500° C et 1 000° C de chlorure de polyvinyl et ensuite graphité à différentes températures (1 500° C à 3 000° C). Ils déterminent un coefficient "g" appelé "degré de graphitation" défini par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \bar{a} &= g\,a + (1 - g)a' \\ a &= 3{,}354 \text{ Å} \\ a' &= 3{,}44 \text{ Å} \\ \bar{a} &= \text{valeur mesurée de la distance interréticulaire des plans (0002).} \end{aligned} \qquad (1,1)$$

R. FRANKLIN ayant démontré que la valeur 3,354 Å caractérise l'empilement graphitique parfait et 3,44 Å un empilement avec défauts, "g" correspond ainsi à la fraction des couches atomiques élémentaires ayant subi la transformation interne de graphitation. La variation de g avec la température du traitement thermique (TT) dépend de l'origine du carbone et des conditions opératoires. Par contre, la forme en S de la courbe (figure 5) est générale : début brusque vers 1 600° C, point d'inflexion entre 2 000° C (g voisin de 0,5). Il existe selon J. MAIRE et J. MERING une relation entre g et un paramètre de désordre défini par HOUSKA et WARREN (*) à l'aide des coefficients de FOURIER relatifs au profil de la raie (000l) :

$$A_n(l) = A_n^b \exp\left[-\rho|n|\,\frac{l^2}{4}\right] \qquad (1,2)$$

$A_n(l)$ étant les coefficients de FOURIER déduits de la courbe expérimentale d'intensité. En traçant la courbe $A_n(l)$ en fonction de $|n|$ pour différents ordres de réflexion (000l) on obtient directement ρ. Mais il ne faut pas perdre de vue que cette relation ne caractérise qu'un coke de départ et qu'elle varie d'un coke à l'autre.

On peut aussi écrire :

$$\log_n A_n^1 = \log_n A_n^b - \rho\,|n|\,\frac{l^2}{4} \qquad (1,3)$$

La valeur ρ déterminée par (1,3) permet de calculer les coefficients A_n^b à partir des valeurs $A_n(2)$ à l'aide de la formule (1,2). Les coefficients A_n^b donneront ensuite le nombre N de plans de carbone empilés parce que nous avons d'après HOUSKA et WARREN :

(*) Voir en annexe I le développement mathématique qui a conduit HOUSKA et WARREN à la formule (1,2).

$$A_n^b = 1 - \frac{|n|}{N} \qquad (1,4)$$

ce qui revient à dire que les coefficients de FOURIER ont une signification réelle, celle d'une distance dans le réseau cristallin, à condition d'avoir tracé la courbe d'intensité en fonction de $S = \frac{2 \sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d}$, une distance dans le réseau le réseau réciproque. L'analyse des profils des bandes (hk) permet de calculer L_a le diamètre moyen des couches.

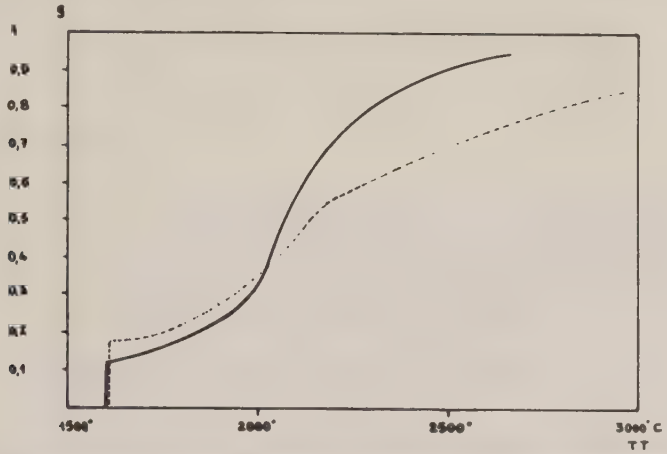


Figure 5 - Degré de graphitation g en fonction des températures de traitement (TT) d'après J. MERING.

——— coke de brai
------- coke de chlorure de polyvinyle

1.4.3. Révision de l'ancienne théorie de la graphitation

FRANKLIN avait constaté qu'il existe une relation unique entre N et L_a pour l'ensemble des carbones durs et une autre relation également unique pour les carbones tendres. J. MERING (1960) a poursuivi les expériences de FRANKLIN, en poussant les traitements thermiques vers des températures supérieures à celles utilisées par FRANKLIN. Il constate alors que N s'arrête de croître tandis que L_a continue. La courbe L_a/N prend la forme indiquée sur la figure 6.

L'emplacement de la branche verticale peut varier d'un carbone à l'autre, mais la forme de la courbe reste constante. Cette forme peut s'expliquer en supposant que les couches de carbone au début de la graphitation ne sont pas planes. La première étape de la graphitation comporte une élimination de courbures à faible rayon, la deuxième une élimination de courbures à grand rayon.

1.4.4. Noirs de carbone

Les noirs de carbone sont formés par pyrolyse conduite en phase vapeur. Sans traitement thermique supplémentaire un noir moyen comporte de petits paquets de quatre à cinq couches de carbone empilées approximativement dans une structure graphitique. Les paramètre L_c et L_a étant de l'ordre de 12 Å (N = 4) et 20 Å.

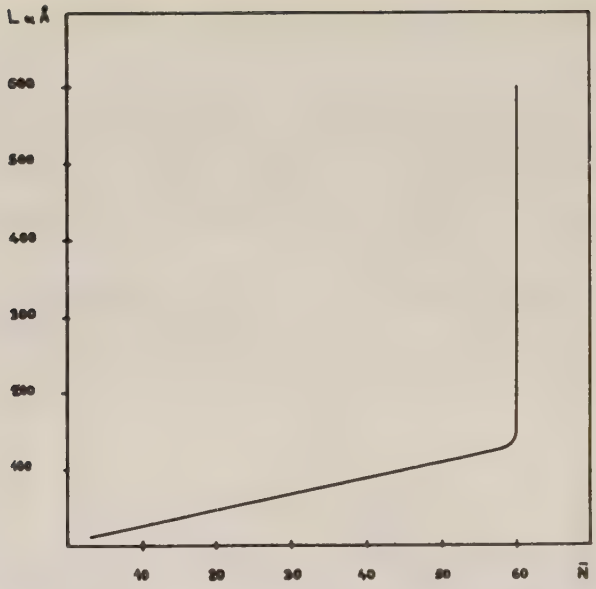


Figure 6 - Relation entre L_a et N (d'après J. MERING)

Par traitement thermique jusqu'à 3 000°C ces paramètres peuvent augmenter légèrement $L_a \sim 100$ Å, $L_c \sim 50$ Å (B.E. WARREN (1957)), mais une graphitation complète n'est atteinte qu'à des températures plus élevées que dans les cokes. Une explication valable de ce phénomène est fournie par E.A. KMETKO (1957) qui par étude au microscope électronique a démontré que les particules du noir d'abord sphériques deviennent polyédriques après chauffage, chacune des particules devenant polycristalline les faces du polyèdre sont les plans de base de la structure du graphite.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DES GRAPHITES DES FONTES

2.1. INTRODUCTION

Les graphites des fontes ont été étudiés surtout par A. HULTGREN, Y. LINDBLOM et E. RUDBERG (1954) ainsi que par M. MORROGH (1955). Ce dernier passe en revue toutes les formes de graphites rencontrées dans les fontes et essaye de conclure en ce qui concerne leur mode de formation. Il en résulte une liste de critères assez hétéroclites qui résument des observations expérimentales plutôt qu'ils ne fournissent des théories de cristallisation valables. Nous allons en retenir quelques unes.

a) Les formes de graphites les plus fréquentes (lamelles ou sphérules) se forment également dans les alliages nickel-carbone et cobalt-carbone.

b) Les lamelles de graphite sont formées directement à partir de la phase liquide.

c) Le soufre est un puissant promoteur de formation de graphite.

d) Les sphérules peuvent se former directement à la coulée d'une fonte blanche additionnée de magnésium ou d'une fonte grise contenant du soufre mais on peut également les obtenir par recuit des fontes coulées perlitiques, autrement dit par décompostion de la cémentite.

Le mécanisme de formation des sphérules serait fondamentalement différent de celui de formation des lamelles par le fait que les lamelles sont toujours en contact avec le liquide, tandis que les sphérules restent entourées d'une couche d'austénite et que leur croissance s'effectue par diffusion de carbone à travers cette couche. C'est donc moins l'origine du graphite (précipitation à la solidification ou graphitation par traitement thermique en phase solide) qui prédétermine la forme finale des grains du graphite que les conditions de germination. On peut modifier ces conditions de bien des manières mais ceci nous amène trop loin du but que nous nous sommes fixé, à savoir l'étude de la structure cristalline de quelques formes de graphite engendrées en présence de fer.

Comme types de graphites nous avons choisi :

Le graphite lamellaire, appelé "Kish" dont la température de formation voisine 1 650° C.

Quelques sphérules de graphite extraites par voie électrolytique d'une fonte recuite à 930° C.

Le graphite formé par décomposition de cémentite pure.

2.2. GRAPHITE "KISH"

Le graphite "Kish" se sépare par flottation à la solidification de fontes grises, sursaturées en carbone à condition que la solidification ait lieu en absence d'oxygène. Ce graphite est composé de petites lamelles brillantes, très friables et légèrement magnétiques. L'analyse chimique révèle des teneurs variables de fer (~10 % à 30 %) et du carbone (~90 % à 70 %) accompagnées de faibles quantités de silicium (1 à 2 %).

Plusieurs chercheurs se sont préoccupés de la structure cristalline des lamelles de "Kish". KICHIZO NIWA et GORO SCHIMAOKA (1956-1957) ont soumis des lamelles de différentes épaisseurs à l'examen par diffraction électronique. Ils en concluent à l'existence de deux sortes de lamelles : des lamelles épaisses, bien développées dont chacune est composée d'un cristal unique, ainsi que des lamelles minces comportant deux ou trois cristaux orientés avec le plan de base (000l) parallèle à la surface de la lamelle et tournés des angles de 15°, 18°, 22°, 25°, ou 28° autour de l'axe c. En outre, l'arrangement des couches d'atomes dans chaque cristal est soit de type graphite α, soit de type graphite β ou peut-être même d'une structure plus désordonnée. Dans un autre mémoire, GORO SCHIMAOKA (1955) donne des précisions sur la structure complexe des lamelles minces. D'après lui, le germe de formation serait un cristal de cristobalite sur lequel la lamelle de graphite croîtrait de part et d'autre du plan (0001).

E. FEIL (1956) a procédé à des analyses chimiques du graphite "Kish" (en allemand : Garschaumgrafit). Ses résultats confirment les nôtres. Onze analyses donnent des teneurs de carbone allant de 28 % à 66 % et des teneurs en fer correspondantes de 68 % à 13 %, le reste étant de silicium (2 à 5 %), du manganèse (0,5 à 4 %) ainsi que des traces de phosphore, du soufre et du titane.

WALTER DEUCHLER (1954) a examiné du graphite "Kish" par diffraction -X. Ses diagrammes ne présentent que des raies du réseau du graphite α accompagnées de celles du fer α.

Il n'a pas mis en évidence des raies de cristobalite ou d'autres composés de silicium.

2.3. DESCRIPTION QUALITATIVE DES CRISTAUX DU GRAPHITE "KISH"

Nous avons reproduit sur les figures 7 et 8 les micrographies de quelques lamelles de graphite "Kish" brut de coulée (grossissement 250 fois ; coulée : C 4 %, si 0,60 % ; Mn 0,14 % ; S 0,04 % ; P 0,024 %).

On remarque que les lamelles sont composées d'hexagones parfaits, qui semblent tournée les uns par rapport aux autres autour de l'axe c. Les diagrammes de LAUE pris avec le faisceau -X dirigé perpendiculairement à la surface des lamelles ne sont que rarement symétriques (figure 9). Ils présentent une sorte de pseudosymétrie hexagonale toujours supérieure à 6. Ceci ne s'explique qu'en supposant que chacune des lamelles est composée de plusieurs individus cristallins.

Sur les diagrammes, les taches dues en grande partie du rayonnement L_α et L_β du tungstène sont souvent subdivisées et présentent de l'astérisme, ce qui montre que les plans hko et hkl du graphite "Kish" sont distordus.

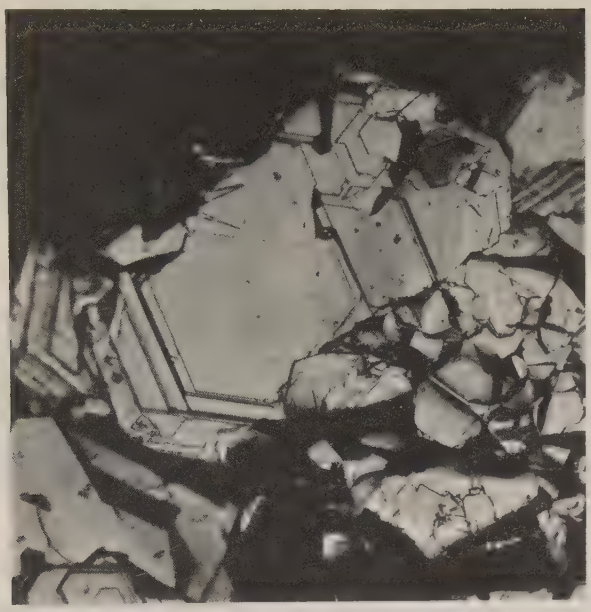


Figure 7 - Lamelles de graphite "Kish" (grossissement 250).

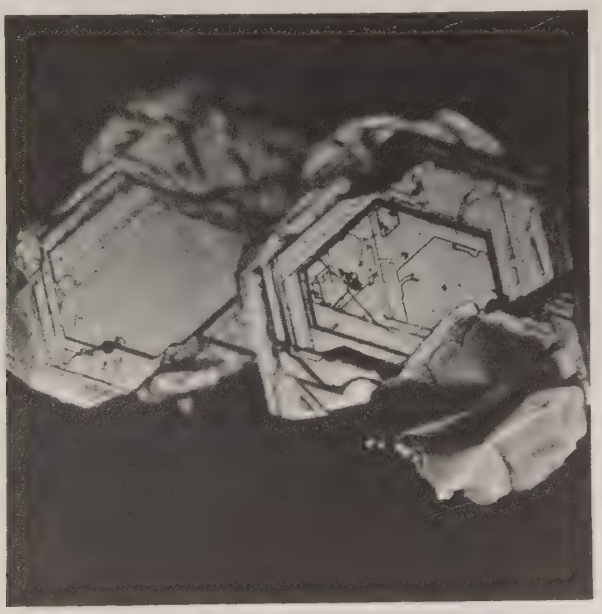


Figure 8 - Lamelles du graphite "Kish" (grossissement 250)

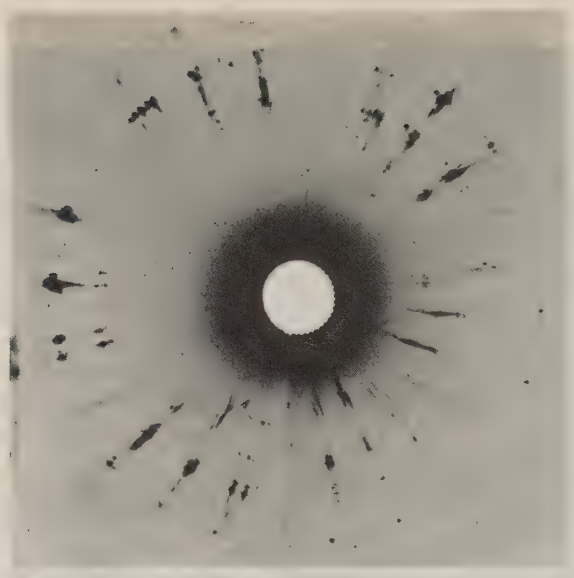


Figure 9 - Diagrammes de Laue de trois lamelles différentes de graphite "Kish". Orientation : faisceau incident parallèle à la normale de la lamelle

Les diagrammes de poudres du graphite "Kish" brut, du même graphite recuit sous vide à 1 000° C ainsi que lavé à l'acide chlorhydrique dilué sont reproduits sur les figures 10abc et d. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : chambre cylindrique ϕ = 57,3 mm, rayonnement Co - K_α, filtre Fe. Temps de pose : 30 mm.

Ces diagrammes montrent que le graphite tel qu'il a été recueilli dans la fonte liquide est très sale (réflexions supplémentaires). On voit sur le diagramme figure 10a une texture d'orientation (de proche en proche) responsable des astérismes. Cette texture est détruite en 10b ou il y a eu séparation entre cristallites qui étaient associés. On constate la présence de fer α et peut-être d'oxydes de fer.

Le lavage à l'acide chlorhydrique dilué (10 %) désintègre les lamelles, le diagramme de poudre change d'aspect, les raies deviennent continues, la phase fer α disparaît. Un recuit prolongé (100 heures) sous vide à 1 000° C, affine la structure, le diagramme devient plus net. En le comparant au diagramme de poudre d'un graphite spectrographiquement pur (figure 10d) (National Carbon Cie), on constate que le graphite "Kish" est bien mieux cristallisé et que son diagramme comporte plusieurs raies appartenant à la structure α du graphite (voir tableau II), mais qui sont absentes du diagramme de graphite pur artificiel.

Nous constatons également certaines anomalies dans les intensités relatives, par exemple $(1\,0\bar{1}1)$ paraît plus intense, tandis que $(1\,0\bar{1}0)$ au contraire semble affaiblie. S. KONOBEJEWSKI (1929) a observé des anomalies semblables dans les diagrammes de poudres de graphites naturels et artificiels contenant du fer. Il insiste sur la reproductibilité de ses mesures d'intensité et conclut à l'existence d'une solution de fer entre les couches de carbones

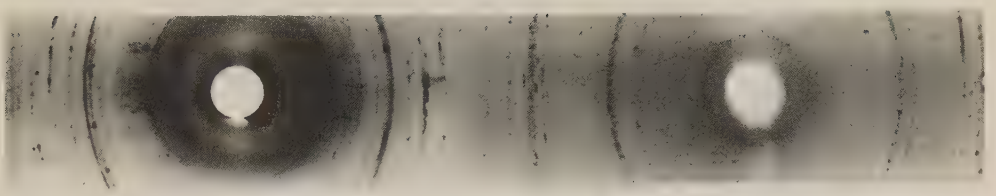


Figure 10a - Diagramme de Debye-Scherrer du graphite "Kish" brut de coulée (CoK_α, filtré)

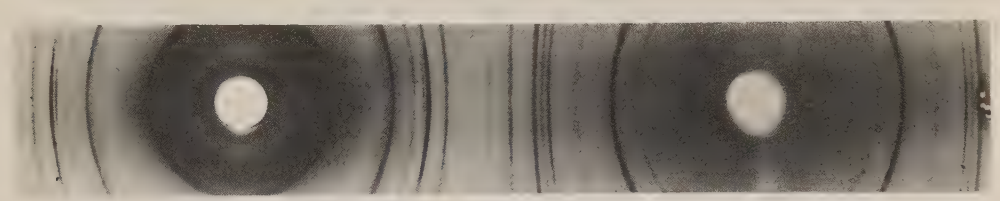


Figure 10b - Diagramme de Debye-Scherrer du graphite "Kish" lavé à l'acide chlorhydrique à 10 % ($Co\text{-}K_\alpha$, filtré).

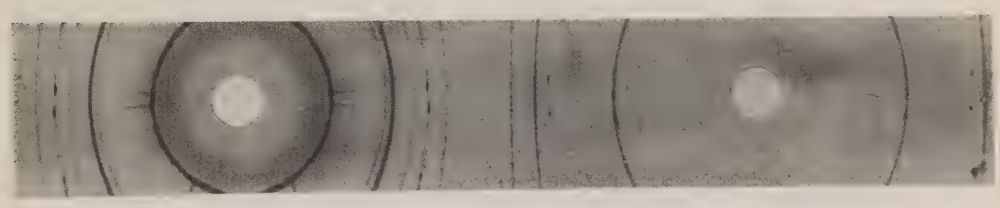


Figure 10c - Diagramme de Debye-Scherrer du graphite "Kish" recuit sous vide à 1 000° C pendant 100 heures ($Co\text{-}K_\alpha$, filtré).

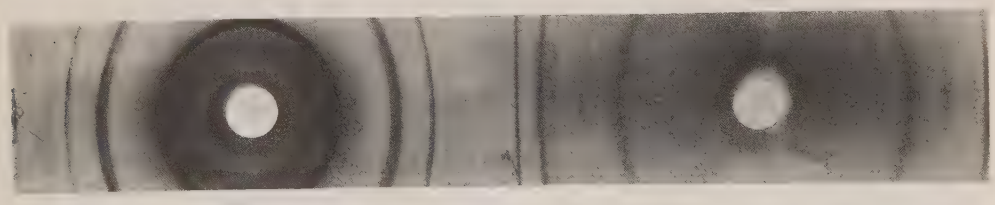


Figure 10d - Diagramme de Debye-Scherrer du graphite pur artificiel (National Carbon C°) ($Co\text{-}K_\alpha$, filtré).

Tableau II

Réflexions présentes dans le diagramme -X du "Kish"

dÅ	hkil		raies observées par Konobejewski
3,35	(0002)		+
2,67		Fe_2O_3	+
2,50		Fe_2O_3	+
2,12	$(10\bar{1}0)$		+
2,02	$(10\bar{1}1)$		+
1,79	$(10\bar{1}2)$		+
1,66	(0004)		+
1,53	$(10\bar{1}3)$		+
1,42		Fe	+
1,31		Fe_2O_3	+
1,22	$(11\bar{2}0)$		+
1,14	$(11\bar{2}2)$		+
1,13		Fe_2O_3	+
1,11	(0006)		
1,04		Fe_2O_3	
1,01		Fe	
0,985	$(1\bar{1}24)$		
0,956	$(20\bar{2}3)$		
0,903			

2.4. MESURES PRECISES DES PARAMETRES DE LA MAILLE

Bien qu'un effet d'orientation expliquerait parfaitement les différences dans les intensités relatives on ne peut à priori rejeter l'hypothèse de KONOBEJEWSKI d'un composé d'insertion de fer entre les couches de carbone. Pourtant, d'après les travaux de R. CROFT (1958) et de A. UBBELOHDE (1958) un tel composé parait assez invraisemblable. Un composé de type moléculaire demanderait l'insertion d'un composé de fer ferrique tel que $FeCl_3$, et parmi les composés que l'on pourrait nommer composés métalliques ne figurent que ceux du carbone-métaux alcalins.

Afin de trancher le problème nous avons effectué des mesures précises du paramètre c des cristaux du graphite "Kish".

En effet, dans les composés lamellaires de type métallique les couches de carbone s'écartent afin de permettre l'insertion des atomes étrangers. Il en résulte un changement dans le paramètre c. Dans le cas des composés C-K par exemple on mesure des paramètres de 8,8 Å, 12,1 Å etc.... selon

le nombre d'atomes de potassium introduits. Ces distances correspondent à un certain nombre de couches ayant des intervalles normaux (3,36 Å) plus un intervalle plus long (5,44 Å) où logent les atomes métalliques. Bien que l'atome de fer soit plus petit que l'atome de potassium (rayons atomiques d'après GOLDSCHMIDT 1,27 Å pour le fer, 2,36 Å pour le potassium), on peut penser qu'une éventuelle insertion d'atomes de fer entraînerait un allongement semblable du paramètre c.

Certains cristaux de "Kish" sont magnétiques, d'autres ne le sont pas. Nous en avons choisi un certain nombre des deux types. Ils ont été collés chacun sur une feuille d'aluminium qui servait d'étalon pour déterminer avec précision la distance échantillon-film. Nous avons ensuite enregistré des diagrammes par transmission avec le rayonnement de Co-K_α monochromatique.

Ce n'est pas la meilleure façon de faire des mesures précises de maille, le mieux aurait été de prendre des diagrammes en retour et d'extrapoler les valeurs obtenues jusqu'à l'angle de BRAGG égal à $\frac{\pi}{2}$ afin d'éliminer les erreurs dues à l'adsorption, le rétrécissement du film au cours du développement etc....

Nous n'avons pu choisir cette dernière méthode parce que les cristaux du graphite "Kish" sont si petits que leur pouvoir réflecteur devient très faible pour les raies en retour.

La figure 11 montre un exemple de nos diagrammes obtenus avec un montage classique dont le schéma est représenté sur le figure 12.

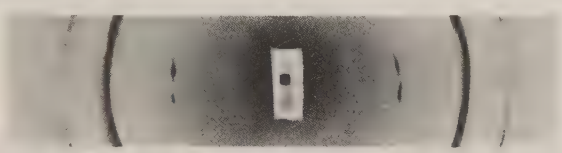


Figure 11 - Exemple d'un diagramme pris pour déterminer le paramètre c

Co-K_α Monochromatique

Etalon : Aluminium

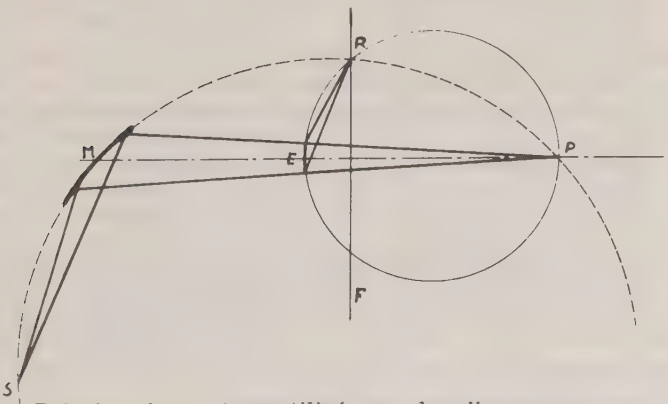


Figure 12 - Principe du montage utilisé pour les diagrammes avec rayonnement monochromatique.

S : source de rayons -X
M : monochromateur
E : échantillon
R : réflexion
F : film
P : point de focalisation

Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau III. Nous constatons qu'il n'y a absolument aucune différence entre les paramètres de maille des cristaux magnétiques et non magnétiques. Le graphite "Kish" est un graphite parfaitement formé en ce qui concerne l'empilement des couches de carbone le long de l'axe c.

Tableau III

Mesures précises des paramètres cristallins

Lamelles magnétiques

diagramme n°	Al mm	D_{cal} mm	D_e	C mm	d Å	hkil
625	46,0	28,94	28,91	29,0	3,344	0002
	57,2	28,87		non	observé	$10\bar{1}0$
				non	observé	$10\bar{1}1$
626	45,8	28,81	28,815	28,8	3,348	0002
	57,1	28,82		non	observé	$10\bar{1}0$
				non	observé	$10\bar{1}1$

Lamelles non magnétiques

diagramme n°	Al mm	D_{cal} mm	D moy.	C mm	d Å	hkil
619	46,6	29,31	29,29	29,4	3,341	0002
	58,0	29,27		53,5	2,130	$10\bar{1}0$
				57,9	2,026	$10\bar{1}1$
620	47,5	29,88	29,88	30,0	3,343	0002
				non	observé	$10\bar{1}0$
				non	observé	$10\bar{1}1$
621	47,5	29,88	29,88	30,0	3,343	0002
	59,2	29,88		54,8	2,125	$10\bar{1}0$
				59,2	2,024	$10\bar{1}1$

2.5. MORPHOLOGIE DES LAMELLES DE "KISH"

2.5.1. Croissance

Afin de déterminer le mode de croissance des lamelles, nous en avons choisi une (repère n° 20) faisant partie d'une quantité de "Kish" lavé préala-

blement pendant 30 minutes à l'acide nitrique à 50 %. Le cristal en question était faiblement magnétique. Nous l'avons orienté à l'aide de diagrammes de LAUE.

Ensuite deux diagrammes de cristal tournant ont été pris avec les axes $[10\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$ comme axes de rotation (figure 13 et 14). Rayonnement Cu. K_α monochromatique, temps de pose 2 heures, focalisation à $2\theta = 45°$. Montage figure 12 .

En regardant les diagrammes (figures 13 et 14), nous constatons d'abord que les taches d'indices $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ sont très faibles tandis que celles d'indices (0002) sont beaucoup plus intenses. Ceci prouve que le cristal est composé d'un très grand nombre de plans de carbone ayant l'écart requis pour former la structure du graphite, mais que le degré d'ordre perpendiculairement à ces plans est relativement faible.

En réalité le "cristal" n'est pas un monocristal, il s'agit d'une lamelle polycristalline orientée.

Les individus cristallins de la lamelle sont tournés les uns par rapport aux autres autour de l'axe c, l'angle de rotation étant souvent de l'ordre de 15°.

Le même type de lamelles polycristallines formées par plusieurs cristallites accolés et ayant subi une rotation autour de l'axe c ont été trouvées dans du graphite "Kish" par G. SCHIMAOKA (1956) (angle de rotation 21,8, 25, 28° etc...) ainsi que par W.S. WESSELOWSKI et K. W. WASSELIEW (1934) (angle de rotation 30°). Nous avons à plusieurs reprises observé ce dernier type de rotation surtout dans des lamelles de "Kish" nettoyées par lavage à l'acide. Dans ce cas, les cristallites sont mieux formées, les diagrammes de LAUE sont parfaitement symétriques.

2.5.2. Taches supplémentaires au voisinage des réflexions $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$

Le diagramme (figure 14) comporte deux très faibles réflexions correspondant à une distance réticulaire de 2,06 Å.

Cette réflexion ne peut pas provenir d'un quelconque plan de la structure β du graphite.

Pour éventuellement faire apparaître d'autres réflexions, nous avons enregistré une série de diagrammes avec la lamelle en position fixe par rapport au faisceau incident et orientée de façon à faire réfléchir les alentours des plans $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$. Une vingtaine de clichés ont permis d'établir la liste des distances réticulaires consignées dans le tableau IV. On y trouve la plupart des réflexions les plus intenses de la cémentite Fe_3C (voir la figure 15).

Il semble donc que le graphite "Kish" contienne de la cémentite en si faible concentration que sa présence dans le produit brut de coulée ne se manifeste pas sur les diagrammes de poudre. On ne réussit à faire diffracter la carbure qu'en l'orientant et en le maintenant en position fixe par rapport au faisceau direct.

2.5.3. Vérification par mesure magnétique

Il n'a pas été possible d'enregistrer un point de Curie en procédant par thermomagnétométrie classique sur la poudre des lamelles la teneur en cémentite étant trop faible par rapport au carbone. Par contre en chauffant une

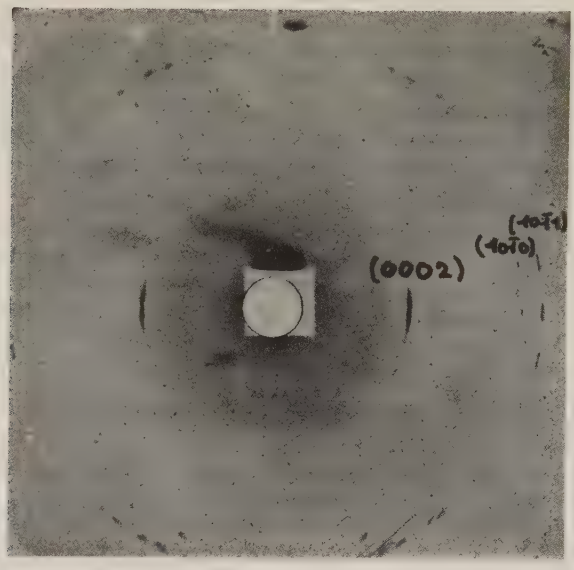


Figure 13 - Diagramme de cristal tournant : Axe de rotation [11$\bar{2}$0] ; Cristal repère n° 20 ; CuK$_\alpha$ monochromatique ; Temps de pose : 2 heures : focalisation entre (10$\bar{1}$0) et (10$\bar{1}$1).

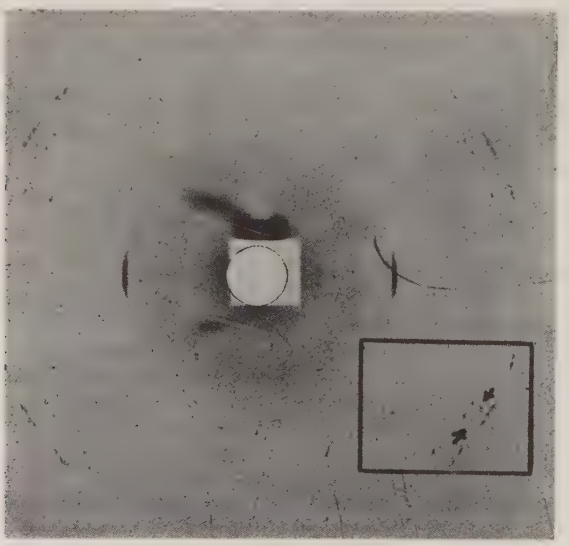


Figure 14 - Diagramme de cristal tournant : Axe de rotation [10$\bar{1}$0] ; Cristal repère n° 20 ; CuK$_\alpha$ monochromatique ; Temps de pose : 2 heures : focalisation entre (10$\bar{1}$0) et (10$\bar{1}$1) ; Réflexions supplémentaires dans petit rectangle.

seule lamelle sur une platine chauffante jusqu'à 230° C, nous avons à l'aide d'un petit aimant pu mettre en évidence une nette disparition du magnétisme au passage du point de Curie de la cémentite situé entre 205° et 220° C.

Tableau IV

Distances réticulaires correspondant aux taches sur les diagrammes figures 18, 19, 20.

dÅ	hkl Fe_3C	Intensités unités arbitraires
2,10	121	75
2,06	013	80
2,03	022	140
1,97	211	110
1,87	113	40
1,85	122	50

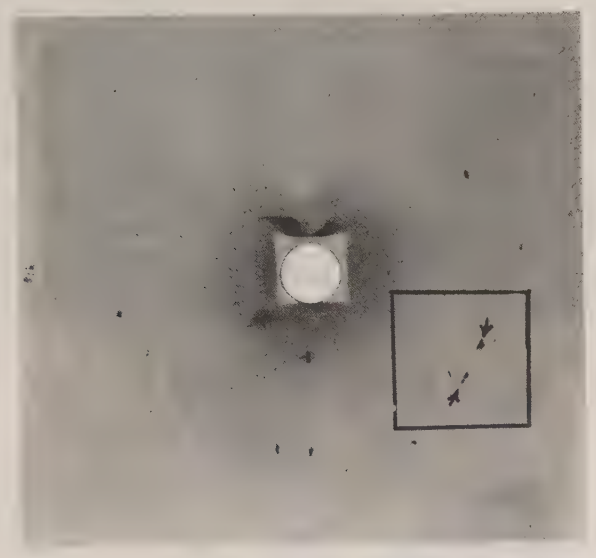


Figure 15 - Diagramme de cristal stationnaire montrant des réflexions supplémentaires autour des plans $(10\bar{1}1)$. Cu-K_α monochromatique. Temps de pose : 2 heures.

2.5.4. Résultat d'un nettoyage prolongé des lamelles

Afin d'éliminer la faible quantité de cémentite adhérente au réseau du graphite, nous avons procédé à un lavage à l'acide chlorhydrique dilué, pendant 48 heures dans l'appareil SOXHLET. Après ce traitement, les lamelles contiennent encore 1,85 % de cendres constituées en majeure partie de silice. On voit au microscope que celle-ci se trouve sous forme de petites boules blanches entièrement séparées des lamelles.

Les diagrammes -X des lamelles ainsi lavées sont absolument exemptes d'autres réflexions que celle du graphite α.

2.5.5. Récapitulation des résultats de l'étude du graphite "Kish".

Les lamelles du graphite "Kish" sont composées de plusieurs individus cristallins. Il semble assez invraisemblable que les lamelles retiennent du fer en insertion entre les couches de carbone. Par contre, les atomes C qui se trouvent aux abords des couches peuvent probablement retenir le fer dans un début de formation de carbure de fer en passant par une sorte de composé superficiel.

La quantité de cémentite est extrêmement faible, lorsque les lamelles sont bien développées (faible surface active).

Le nettoyage des lamelles par exemple par lavage à l'aide d'acide augmente apparemment leur degré de cristallisation. A aucun moment nous n'avons pu mettre en évidence la cristobalite, présumée germe de formation des lamelles par G. SHIMAOKA.

2.6. SPHERULES DE GRAPHITE

La structure des sphérules de graphite a depuis des années intrigué les fondeurs. A l'examen micrographique on a longtemps cru observer au centre de la sphérule "un germe" à l'éclat métallique. Il semble maintenant que ce germe soit inexistant et qu'il ne s'agirait que d'un effet optique provoqué par la croissance radiale des cristallites de graphite. En effet, selon M. MORROGH les sphérules ne sont pas des cristaux uniques mais des agglomérats de petites cristallites, tous orientés avec les plans de carbone perpendiculaires aux rayons de la sphère. MORROGH donne schématiquement la structure telle que nous l'avons reproduite sur la figure 16. Une telle disposition des cristallites expliquerait le fait que les sphérules, quelque soit leur orientation dans une coupe métallographique, donnent toujours la même image entre nicols croisés; une image indiquant deux quadrants opposés de grande absorption et deux autres quadrants également opposés, de faible adsorption.

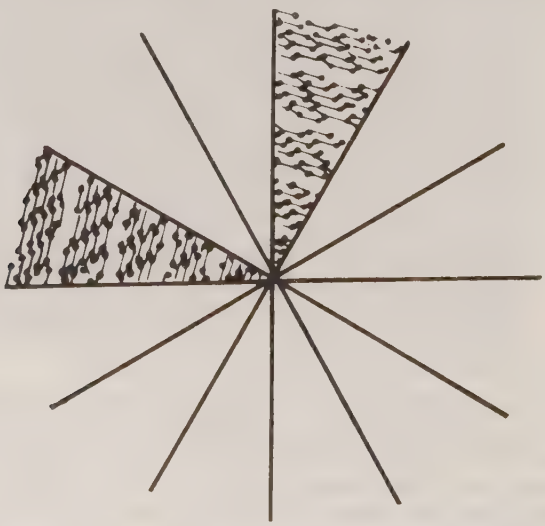


Figure 16 - Structure schématique d'une sphérule.

En lumière polarisée, on observe quelquefois des rayons courbés dans les sphérules. Toujours selon MORROGH, ceci semble indiquer que l'empilement des cristallites se fait en hélices (figure 17). MORROGH rejoint ainsi un point de vue soutenu par M. HILLERT et Y. LINDBLOM (1954) selon lesquels des dislocations vis seraient à l'origine de la formation des sphérules.

Figure 17 - Croissance en hélices des cristallites dans une sphérule de graphite. (d'après Morrogh).

Nous avons examiné quelques sphérules extraites par voie électrolytique d'une fonte grise de composition :

C	Si	Mn	S et P	Mg
3,5 à 3,6 %	2,3 à 2,4 %	0,4 %	minime	0,05 %

recuit 4 heures à 930° C.

Le diagramme -X, montre un graphite parfaitement bien cristallisé : d (0002) étant égal à 3,35 Å. Une analyse qualitative par fluorescence -X a montré que les sphérules contiennent une quantité non-négligeable de fer.

2.7. DECOMPOSITION DE LA CEMENTITE

Selon le diagramme d'équilibre Fer-Carbone, la température de décomposition de la cémentite se situe vers 1 153° C. En fait, la décomposition débute plus bas. Certains auteurs (A. MICHEL, 1961), donnent 640° C comme limite inférieure, température à laquelle la décomposition serait très lente parce qu'une "période de latence" serait nécessaire à la formation des germes de "graphite". D'après nos propres essais, la présence du graphite ou carbone ne se manifeste dans les diagrammes -X qu'à partir de 1 000° C (chauffage sous argon pendant 1 heure), la décomposition étant complète à 1 175° C. Le carbone formé donne un diagramme -X tel que nous l'avons montré sur les figures 18 et 19 ; le fer a été partiellement éliminé par lavage à l'acide chlorhydrique dilué. Le carbone est parfaitement graphité, d (0002) étant égal à 3,347 Å. Les réflexions aux indices hko et hkl, sont légèrement floues telles qu'on les observe dans n'importe quel diagramme -X d'un graphite bien cristallisé.

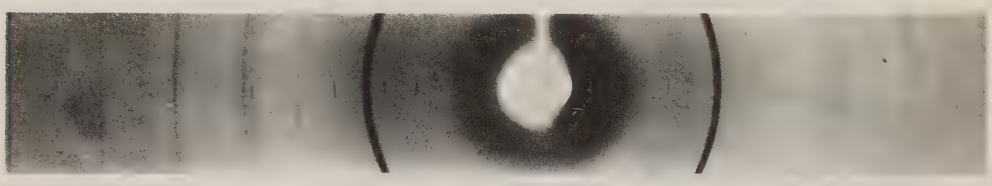


Figure 18 - Diagramme de Debye-Scherrer après décomposition de la cémentite, Rayonnement Co-K_α, ϕ de la chambre 114,6 mm.

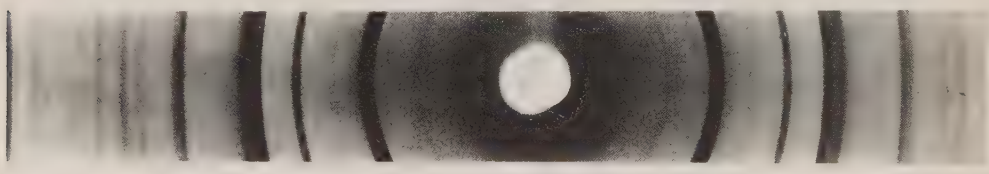


Figure 19 - Même que la figure 18, mais échantillon sphérique formé au cours de la décomposition.

Nous remarquons dans les diagrammes figures 18 et 19, des réflexions supplémentaires dont les distances réticulaires sont consignées dans le tableau V. Ces réflexions ne correspondent ni à un oxyde de fer, ni à un éventuel composé chlorure de fer-graphite formé par lavage à l'acide chlorhydrique. Ceci serait d'ailleurs assez invraisemblable du fait que la poudre n'a subi aucun chauffage après lavage. Reste l'hypothèse d'un carbure intermédiaire. Nous avons constaté que les réflexions supplémentaires sont très visibles sur les diagrammes faits sur poudres chauffées dans un creuset en porcelaine réfractaire. Il est possible que le fer à la température de décomposition réagisse faiblement avec le creuset,et que la phase en question soit un carbure plus riche en carbone que la cémentite. En faveur de cette hypothèse parle le fait que nous retrouvons quelques réflexions correspondant à la même phase dans le diagramme -X d'une poudre carbone-carbure portée à 1 200° C, sous argon et dans laquelle une partie du fer était oxydé (voir figure 45). La phase persiste,bien qu'en plus faible quantité,dans un échantillon décomposé dans un creuset en alumine pur. Par contre, si la décomposition a lieu en creuset

de graphite elle disparaît des diagrammes -X. Nous estimons que nous possédons trop peu d'éléments pour retenir l'hypothèse d'un carbure intermédiaire de façon sûre. Nous nous bornerons à constater que les réflexions supplémentaires correspondent à certains plans dans une structure orthorhombique dont les paramètres gardent des rapports simples à la fois avec les paramètres de la cémentite et avec ceux du graphite.

Tableau V

Réflexions supplémentaires sur les diagrammes figures 18 et 19.

d Å	hkl	structure
4,49	100	orthorhombique
3,78	002	a = 4,69 Å
2,86	010	b = 2,86 Å
2,45	012	c = 7,56 Å
2,22	110	
1,71	024	

a = 4,69 Å moyenne entre le paramètre a de la cémentite et le double paramètre a du graphite.

$\frac{4,52 + 2 \times 2.46}{2} = 4,72$ Å

b = 2.86 Å $\sim \frac{1}{\sqrt{3}}$ du paramètre b de la cémentite et également $\frac{2a}{\sqrt{3}}$ du graphite

c = 7.56 Å

2.8. DISCUSSION ET CONCLUSION DU CHAPITRE II

Il est maintenant évident que le graphite formé soit dans la fonte liquide, soit par décomposition du carbure de fer Fe_3C-cémentite, est complètement graphité à des températures bien inférieures aux températures auxquelles un carbone issu d'un procédé de pyrolyse de matière organique atteint le même degré de graphitation. Ce phénomène doit être en rapport avec les énergies de liaisons des groupes C-C, C-H d'une part et les groupes Fe-Fe, C-Fe d'autre part. Les premiers sont relativement faciles à évaluer. A titre d'exemple, nous citerons les travaux de KASSEL (1933) ; THOMAS, EGLOFF et MORELL (1931) et THACHER, FOLKINS et MILLER (1941) qui ont abouti à une série de valeurs d'énergies libres ΔF des composés alifatiques résumés dans le tableau VI.

Il ressort de ce tableau, qu'au fur et à mesure que la température augmente, les liaisons multiples Carbone - Carbone deviennent plus stables que la liaison carbone - hydrogène. Entre 300° K et 1 000° K, les oléfines tentent de se polymériser. Au-dessus de 1 000° K commence la rupture des liaisons carbone - hydrogène. Ceci est en parfait accord avec les observations expérimentales du processus de graphitation résumées par exemple par H.T. PINNICK (1954) : entre 400° C (774° K) et 700° C (973° K), le système d'anneaux de carbone croît graduellement, mais tous les atomes de carbone périphériques sont lié à des atomes d'hydrogène. Entre 700° et 800°C, il y

a départ d'hydrocarbures. Ensuite les plans de graphite croissent et s'arrangent dans un empilement qui deviendra de plus en plus parfait au-dessus de 2 000°C.

Tableau VI

Energies libres de formation ΔF (cal)
à partir du graphite et de H

°K	CH_4	C_2H	C_3H_8	C_2H_4	C_2H_2
300	-12,1	-7,8	-5.6	16,3	49,9
500	- 7,9	1,25	8,3	19,3	47,0
1 000	4,5	26,25	46,1	28,4	40,5
1 200	9,8	36,4		32,1	37,9
1 500	-			35,1	34,1

Les énergies de liaison des groupes fer-fer et carbone-fer dans la cémentite, sont beaucoup plus difficiles à estimer. Considérons d'abord la structure cristalline de la cémentite (figure 20) ; selon H. LIPSON et N.J. PETCH (1940), elle est orthorhombique aux paramètres suivants :

a = 4.5235 ± 5 Å b = 5.0890 ± 5 Å c = 6.7433 ± 7 Å

L'élément de base est un prisme constitué de 6 atomes de fer entourant un atome de carbone (figure 21). Les distances interatomiques sont les suivantes :

Fe I : 2Fe à 2,52 Å ; 2Fe à 2,55 Å ; 2Fe à 2,65 Å ; 2Fe à 2,67 Å ;
4Fe à 2,68 Å ; 1C à 1,86 Å ; 1C à 2,27 Å

Fe II: 1Fe à 2,49 Å ; 3Fe à 2,52 Å ; 2Fe à 2,55 Å ; 3Fe à 2,65 Å ;
1Fe à 2,67 Å ; 2Fe à 2,68 Å ; 1C à 2,06 Å ; 1C à 2,15 Å ;
1C à 2,31 Å.

L. PAULING (1945), indique que l'empilement des atomes de fer est presque compact, chacun des atomes ayant soit 12 proches voisins, à 2,62 Å, soit 11 à 2,59 Å, (distances moyennes). Si l'on attribue le rayon atomique de 0,82 Å à l'atome de carbone (nombre de coordination 13 et 14), on peut calculer n, l'indice de liaison, en utilisant la formule de PAULING :

$$R(I) - R(n) = 0{,}300 \log n$$

R(I), étant le rayon atomique pour indice I, 0,300 est une constante empirique qui tient compte du raccourcissement des liaisons dû à la résonance entre plusieurs positions possibles. Le calcul effectué par PAULING, donne comme résultat :

C : 6Fe à 2,01 Å n = 0,76 $\sum n = 4{,}56$
Fe I : 2C à 2,01 Å n = 0,76
12Fe à 2,62 Å n = 0,33 (moyenne) $\sum n = 5{,}18$

Fe II : 2C à 2,01 Å n = 0,76 n = 0,38 (moyenne) $\sum n = 5{,}70$
11Fe à 2,58 Å

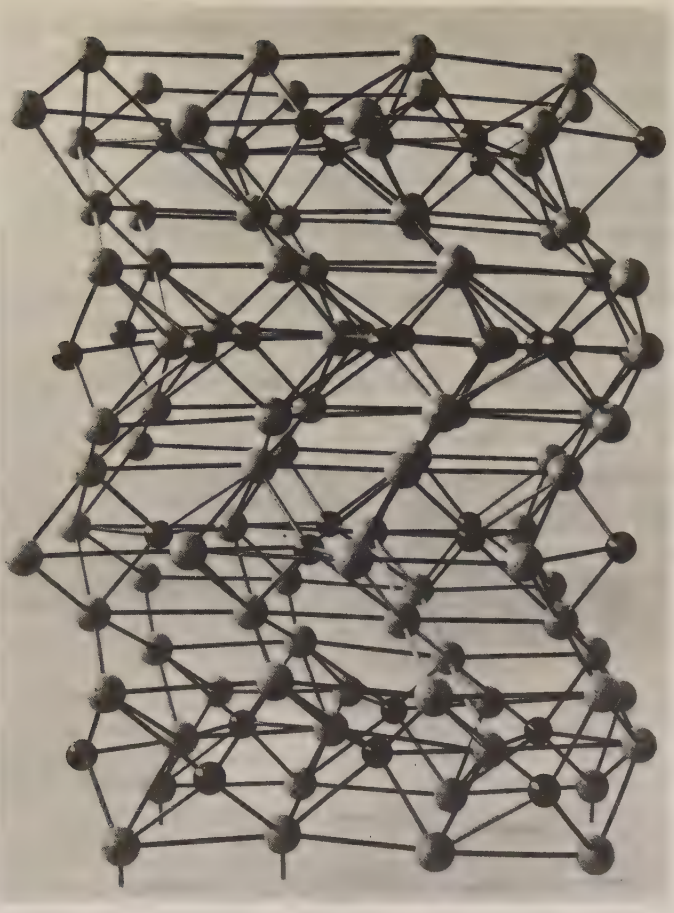


Figure 20 - Modèle structural de la cémentite. Boules claires : Fer.
Boules noires : Carbone.

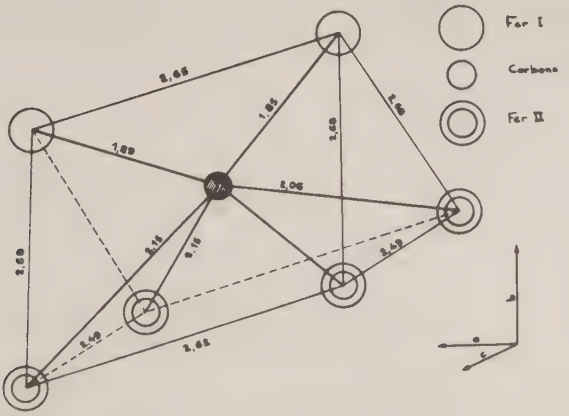


Figure 21 - Schéma structural de la cémentite (d'après Lipson et Petch).

n(Fe - C) étant à peu de choses près le double de la valeur de n(Fe - Fe) la liaison Fe - C est deux fois plus forte que la liaison Fe - Fe.

$\sum n$ correspond à la valence des atomes en question. On voit qu'elle est supérieure à 4 pour le carbone et quelque peu inférieure à 5,78 pour le fer; 5,78 étant le nombre d'électrons de liaisons du fer, si l'on prend en considération que le moment de saturation magnétique du fer est de 2,22 magnétons de BOHR et qu'il reste 5,78 électrons disponibles. PAULING explique le désaccord en supposant que la structure de la cémentite est légèrement contrainte.

A. MICHEL (1961) émet une hypothèse qui tente d'expliquer la liaison courte Fe - C (1,89 Å) et qui en même temps rend compte de l'instabilité thermique de la cémentite. Elle consiste à considérer l'atome de carbone comme étant strictement tétravalent. Le carbone échangerait, dans ces conditions, une double liaison avec un atome de fer Fe I et deux simples liaisons avec les deux atomes de fer Fe II.

Les autres atomes de fer n'ayant aucun lien entre eux, cette configuration expliquerait la distance Fe - C = 1,89 Å (valeur calculée 1,91 pour n = 5) et semble être soutenue par certains faits expérimentaux : le nickel et le cobalt, de rayon plus petit que le fer, diminuent l'intensité des liaisons et destabilisent; le manganèse et le molybdène, de rayon atomique plus grand, augmentent l'intensité des liaisons et ont un effet stabilisant. Si l'hypothèse du réseau sous contrainte, émise par PAULING était retenue, l'action des métaux serait l'inverse.

Ce que les travaux de MICHEL n'expliqueraient pas, c'est la raison pour laquelle le carbone maintenu en une structure métastable se libère en formant du graphite plutôt que du carbone amorphe ou turbostratique. L'explication est peut-être toute simple. Considérons de nouveau la structure de la cémentite (figure 20). L'axe c est pratiquement égal à l'axe c du graphite (6,72 Å pour le graphite, 6,74 Å pour la cémentite). Les atomes de carbone sont disposés dans deux plans parallèles au plan (001) et répartis comme le montre la figure 22. Si sur cette figure on superpose une couche d'hexagones de carbone on s'aperçoit que les atomes marqués 1 et 2 dans les plans $(00\frac{1}{4})$ et $(00\frac{3}{4})$ sont approximativement dans les mêmes positions que les atomes dans la couche du graphite. Il suffit donc d'un très faible déplacement des atomes existants dans la cémentite pour que ces mêmes atomes trouvent leur place dans un plan de graphite. Les trous laissés dans ces plans se combleraient ensuite.

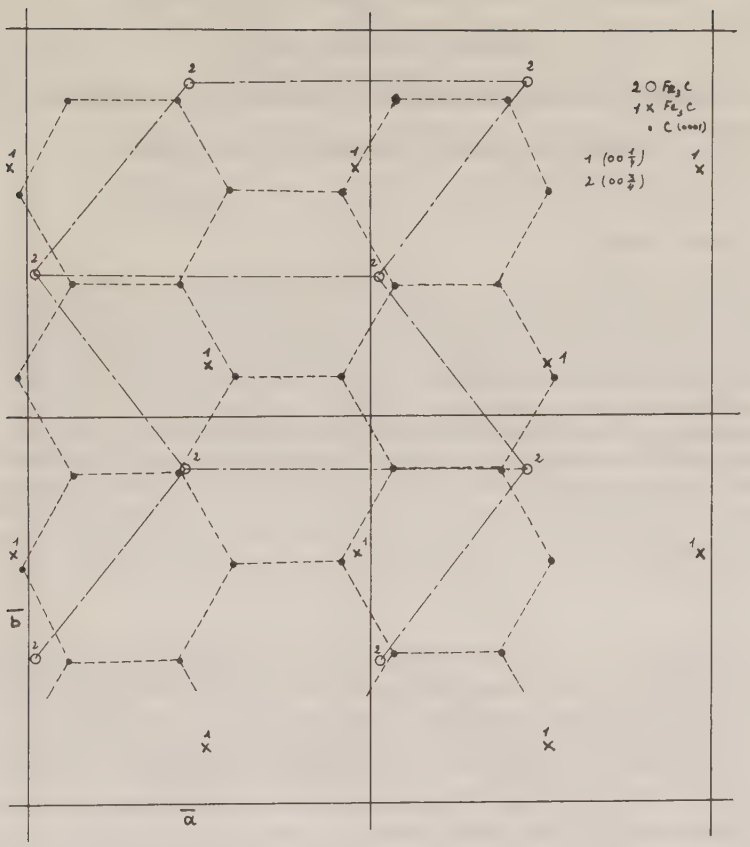


Figure 22 - Positions relatives des atomes de carbone dans les plans (000l) du graphite et dans les plans $\left(00\frac{1}{4}\right)$ et $\left(00\frac{3}{4}\right)$ de la cémentite.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA STRUCTURE DU CARBONE FORMÉ A 450 - 600° C PAR DÉCOMPOSITION DE L'OXYDE DE CARBONE AVEC DU FER COMME CATALYSEUR

3.1. INTRODUCTION

Après avoir constaté que certains carbones formés en présence du fer (graphite "Kish" - graphite formé par décomposition de la céméntite) présentent des particularités structurales par rapport aux produits charbonneux issus d'autres procédés de formation de graphite (ils sont notamment graphités à des températures inférieures à 1200° C) nous avons porté nos efforts sur un autre type de carbone formé également en présence du fer à température encore plus basse ; à savoir, les dépôts de carbone formé par décomposition de l'oxyde de carbone CO avec du fer ou des composés de fer comme catalyseur.

La réaction

$$2\ CO \longrightarrow C + CO_2 \qquad (1)$$

semble favorisée par la présence d'un composé de fer (nitrure ou oxyde) ou par du fer en poudre à condition que la réaction ait lieu vers 450° C - 600° C et que le débit gazeux soit maintenu très lent (0,5 litre/heure). Par contre, des essais analogues effectués avec du silicium ou avec du graphite comme support n'ont donné que des résultats négatifs. Il est donc indiscutable que la présence du fer est nécessaire.

Le problème que nous nous sommes posé se formule ainsi : Le dépôt de carbone formé par le procédé (1) est-il graphitique ou non ? Si la réponse est affirmative, quel est le rôle joué par le fer ? Est-ce que, par exemple, la réaction passe par la formation d'un carbure instable qui ensuite favorise l'empilement graphitique éventuellement par épitaxie ?

Dans des expériences analogues aux notres K.H. JACK (1948) a pu éviter le dépôt de carbone en empêchant le dioxyde de carbone de séjourner au voisinage des produits de réaction. Il est possible que le carbone, dans ces conditions apparemment contraires aux lois d'équilibre, se combine plus facilement et que, en outre, le CO_2 permette la formation d'une mince couche d'oxyde de fer en surface du catalyseur. Cet oxyde se transformerait en carbure instable qui donne du carbone par décomposition. Nous reviendrons à cette explication dans la partie "discussion" du présent chapitre.

Les résultats de JACK sont accessoires à une étude consacrée au diagramme Fe - N - C. Par contre, les conditions expérimentales de la réaction (1) en présence de catalyseurs de fer constituent l'objet principal d'un travail publié par J. TAYLOR (1955). Ces conditions sont très difficiles à préciser ; elles dépendent d'une part de "l'histoire" du catalyseur, d'autre part, comme nous l'avons constaté aussi, de la température de réaction et

du débit gazeux. Le processus n'est pas auto-catalyseur, la réaction atteint un maximum de rendement après un temps plus ou moins long suivant les conditions expérimentales. Il semble que la formation du carbone commence vers 350° C, qu'elle passe par un maximum vers 500° C, pour devenir à peu près négligeable vers 750° C. Le carbone ainsi formé contient du fer en quantité variable surtout sous forme de percarbure (de HÄGG), de cémentite, du fer et quelquefois de l'oxyde de fer. TAYLOR constate en outre qu'il est pratiquement impossible de séparer complètement le fer du carbone. Même après de nombreux lavages à l'acide chlorhydrique dilué le carbone renferme environ 2 % (atomique) de fer. Il faut avoir recours à des procédés artificiels comme la transformation du fer en oxyde plus facilement soluble dans l'acide dilué pour arriver à réduire la teneur en fer à 0,1 %.

Comme mécanisme de formation du carbone, TAYLOR propose une variante de l'explication avancée par JACK, à savoir : une réaction aux surfaces intergranulaires oxyde de fer/fer aboutissant à une solution solide du carbone dans le fer. Cette solution se décomposerait ensuite en carbone graphitique et en cémentite.

H. SCHENK et W. MARSCHLANKA (1960) ont étudié systématiquement l'influence de différents facteurs sur la formation du carbone notamment la température, la vitesse de passage du gaz, la finesse des grains du catalyseur, l'effet d'empoisonnement de celui-ci ("kontaktgifte") etc... Leurs résultats concordent avec ceux obtenus par TAYLOR. Ils soulignent le fait que ce ne sont que les trois métaux ferromagnétiques Fe, Co, Ni, qui catalysent la réaction.

3.2. ECHANTILLONS ETUDIES

Les caractéristiques des échantillons examinés sont consignés dans les tableaux VII et VIII, qui correspondent à deux séries d'expériences. La deuxième série a été conduite dans des conditions expérimentales mieux définies que la première. Nous considérons la première série comme une suite d'observations du phénomène, tandis que dans la deuxième série nous avons été davantage maîtres de nos expériences que nous avons pu mener de façon reproductible.

Le mode opératoire était le suivant :

Une faible quantité de nitrure de fer (0,250 g Fe_3N) était placée dans une petite capsule en verre au centre d'un ballon également en verre. L'ensemble, ballon et capsule, se trouvait dans un four maintenu à la température de réaction désirée. L'oxyde de carbone d'une bouteille passait très lentement sur le nitrure contenu dans la capsule, un débimètre à bulles indiquait le débit approximatif. Le gaz était analysé à la sortie afin de déterminer le rendement de la réaction.

Dans le même but, le nitrure était pesé avant l'essai et le produit de réaction après l'essai. La figure 23 montre la teneur en CO_2 dans le gaz de sortie (déterminée à la fin de l'expérience) en fonction de la température de réaction; sur la même figure sont portées les quantités de produit de réaction, obtenues pour une quantité de nitrure donnée, également en fonction de la température.

Tableau VII

Conditions expérimentales de la première série d'essais

poudre n°	n° de ref.	temp. de form.	durée de l'essai	poids du nitrure g	poids obtenu g	composition calculée	identification par diff. - X	pourcentage estimé des diff. phases
1	1935	400° C	48 h	0,200	-	-	carbonitrure -χ traces de Fe_3C carbone	70 % de carbonitrure 30 % de carbone
2	1927	450° C	48 h	0,224	0,596	Fe N C 35 % (2,5) 62,5 %	carbure χ traces de Fe_3C carbone	40 % de carbure 60 % de carbone
3	1926	475° C	30 h	-	2,8871	-	traces de χ cémentite Fe_3C carbone	30 % de carbure 70 % de carbone
4	1929	500° C	30 h	0,150	0,780	Fe N C 18 % (1,5) 80,5 %	cémentite mal formée carbone	20 % de carbure 80 % de carbone
5	1928	550° C	30 h	0,200	1,013	Fe N C 16 % (2) 82 %	cémentite mal formée carbone	10 à 15 % de carbure 85 à 90 % de carbone

Tableau VIII

Conditions expérimentales de la deuxième série d'essais

N° de l'essai	Temp. °C	poids du nitrure g	durée de l'essai h	% CO_2 à la sortie	poids obtenu g	identification des diagr. - X	composit. calculée et dosée	pourcentage estimé des diff. phases
2212	450	0,249	24	23	0,256	C, Fe_3O_4, carbure X	Fe : 48 %	10 % Fe_3O_4
2216		0,250	24	1	0,254		C : 46 %	50 % Carbonitrure
2221 (*)		0,251	24	3	0,479		(N) + 0 : 6 %	40 % Carbone
2180	475	0,251	24	40	1,2508	C, Fe_3O_4, Fe0, Fe_3C	Fe : 20 %	20 % Fe_3O_4
2186		0,255		(19)	0,586		C : 75 %	10 % Carbure
2190 (*)		0,250		48	1,1698		(N) + 0 : 5 %	70 % Carbone
2194 (*)	500	0,251	24	41	1,285	C, Fe_3O_4, Fe0, Fe_3C ?	Fe : 19 %	15 % Fe0 + Fe_3O_4
2195		0,265		42	1,086		C : 76 %	5-10 % Carbure
2202		0,251		43	1,302		(N) + 0 : 5 %	75-80 % Carbone
2223	525	0,250	24	43	1,100	C, Fe_3O_4, Fe_3C ?	Fe : 20 %	5-10 % Fe_3O_4 + Fe0
2225		0,252		44	1,088		C : 79 %	80 % Carbone
2235		0,250		(55)	1,2158		(N) + 0 : 1 %	
2247 (*)	600	0,252	24	43	1,158	C, Fe_3O_4 Fe0, Carbure ?	Fe : 20 %	20 % Fe_3O_4 + Fe0
							C : 76 %	75 % Carbone
2249		0,250		36	1,181		0 : 4 %	5 % de Carbure

(*) indique les numéros d'essais qui ont servi comme bases pour établir la composition soit par calcul (Fe) soit par analyse chimique (C)

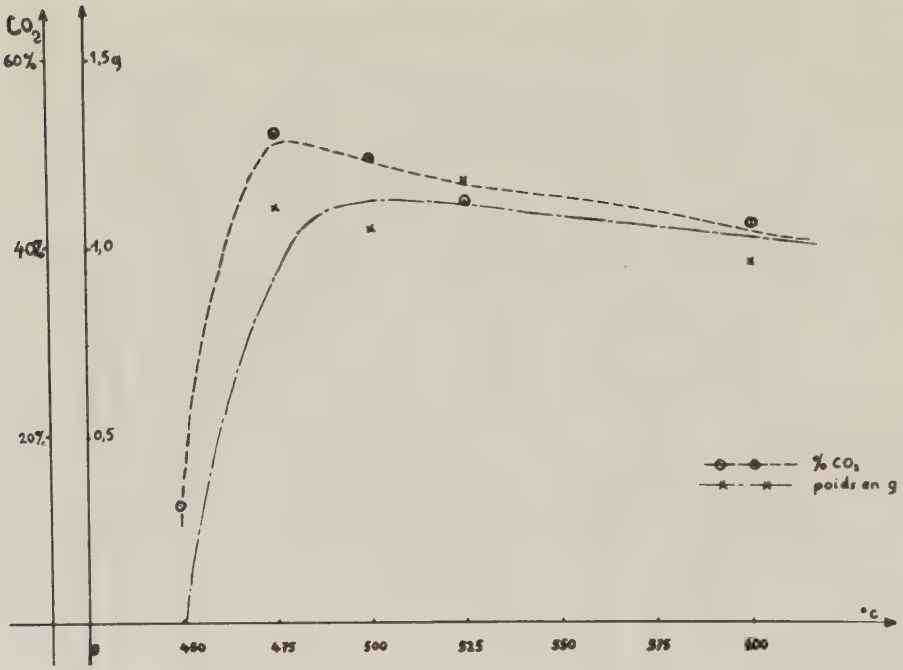


Figure 23 - Teneur en CO^2 dans le gaz après la réaction et poids du produit de réaction en fonction de la température.

On voit nettement que la réaction passe par un maximum de rendement vers 500° C, tel que l'a déjà montré TAYLOR. Les produits de réaction ont été soumis en premier lieu à l'examen par diffraction des rayons -X.

3.3. ANALYSE QUALITATIVE PAR DIFFRACTION DE RAYONS -X.

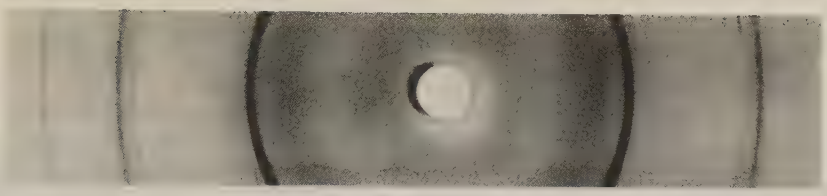
3.3.1. Mode opératoire

Diagramme de DEBYE-SCHERRER, montage STRAUMANIS, diamètre de la chambre 114,6 mm. Echantillon sous forme de bâtonnet préparé en introduisant la poudre dans un capillaire en verre LINDEMANN. Rayonnement Co-K_α, filtre Fe. Temps de pose de l'ordre de 3 heures.

3.3.2. Dépouillement des diagrammes de rayons -X - analyse au thermomagnétomètre CHEVENARD

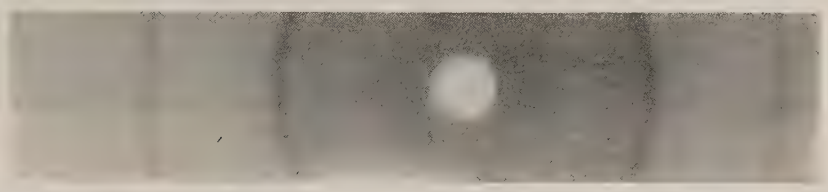
Les résultats du dépouillement des diagrammes de rayons -X (figures 24 et 25) sont portés aux tableaux VII et VIII.

Les figures 24 et 25 relatives aux produits de réaction montrent tout d'abord que la largeur de la raie (0002) diminue au fur et à mesure que la température de formation augmente. Ce phénomène signifie, soit une augmentation de la taille des particules de carbone avec la température, soit une amélioration dans le degré de graphitation. En fait, ces deux phénomènes sont liés.

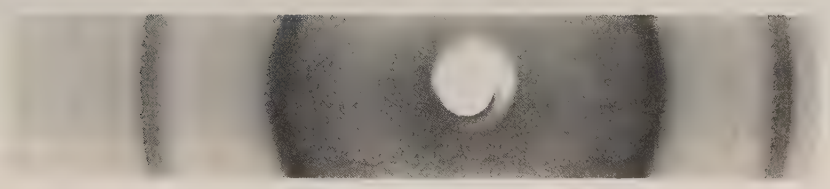


Graphite :

Poudre n° 1 : 400° C



Poudre n° 2 : 450° C



Poudre n° 3 : 475° C

Poudre n° 4 : 500° C

Poudre n° 5 : 550° C

Figure 24 - Comparaison des largeurs de la raie (0002) du carbone graphitique contenu dans les poudres, 1ère série d'essais.

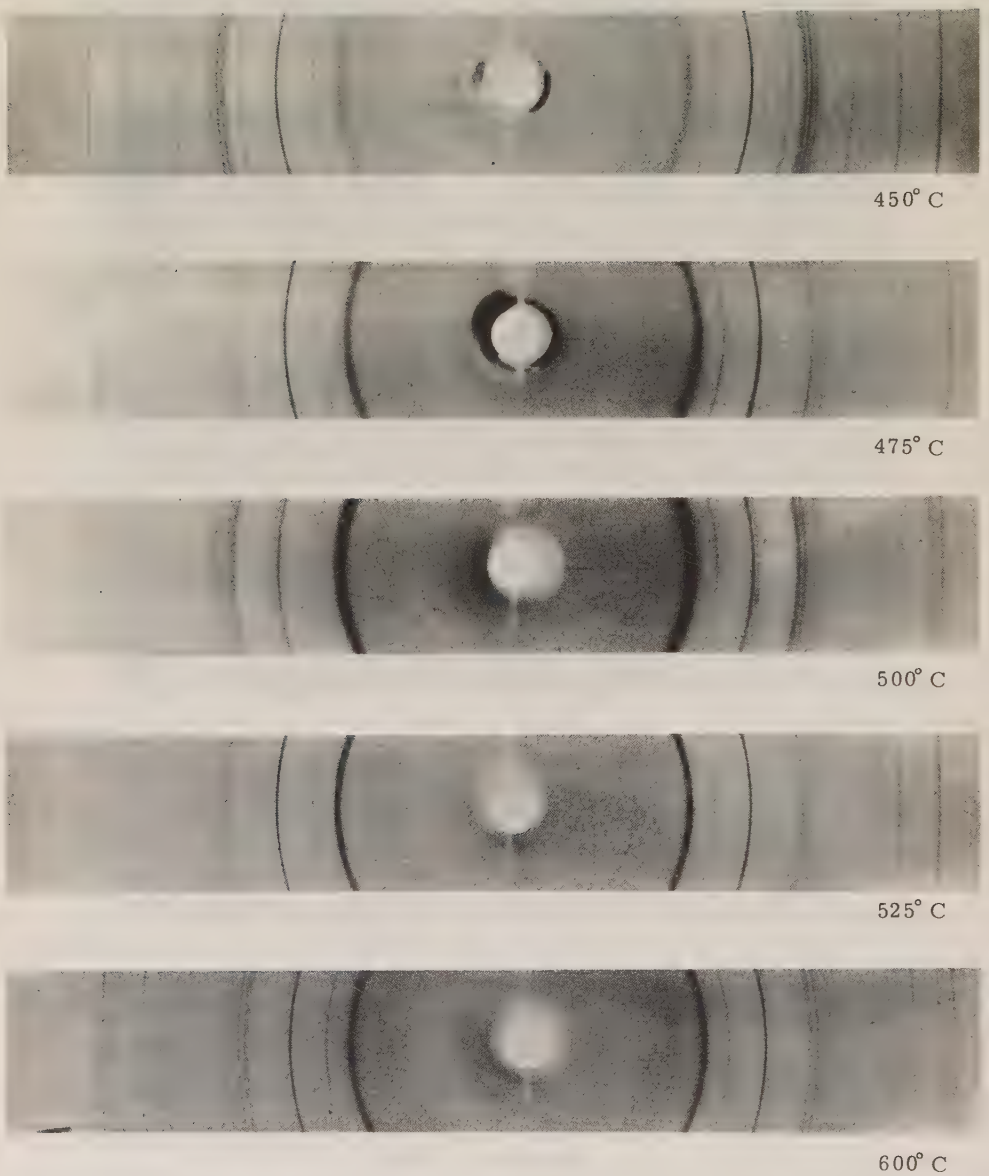


Figure 25 - Comparaison des largeurs de la réflexion (0002) du carbone contenu dans les poudres 2ème série d'essais-identification des différentes phases.

A 475° C, dans la première série d'expériences et à 500° C, dans la deuxième série, l'unique réflexion du carbone parait particulièrement large. Nous y reviendrons dans la partie "discussion" de ce chapitre. Dans la première série d'essais il n'y a pas eu formation d'oxydes de fer, ceci a provoqué la formation de phases de carbures bien nettes (figure 26). On suit aisément l'évolution du carbure χ formé à 450° C ; il se transforme en cémentite, ensuite celle-ci se dégrade partiellement.

Figure 26 - Une partie du diagramme -X de la poudre n° 1 (Co-K_α filtré, ϕ = 114,6 mm).

Notons aussi que l'état de cristallisation du graphite ou du carbone est indépendant de la présence d'oxyde de fer et ne semble dépendre que de la température de réaction. Nous avons soumis la poudre n° 1 (400° C) à l'analyse au thermomagnétomètre CHEVENARD (figure 27). Un premier cycle jusqu'à 300° C montre un point de Curie très net vers 260° C dû au carbonitrure de Hägg. Nous pensons, en effet, que nous avons affaire à un carbonitrure plutôt qu'à un carbure; la présence d'azote expliquerait le point de Curie élevé, et la stabilité du composé qui ne se décompose que partiellement au sixième cycle à 600° avec un palier à 300° C. Le septième cycle met nettement en évidence un deuxième point de Curie vers 210° dû à la cémentite. Le diagramme -X correspondant est présenté sur la figure 28.

3.3.3. Etude particulière du produit de réaction formé à 475° C (n° 3) et ensuite lavé à l'acide chlorhydrique dilué dans l'appareil SOXHLET pendant 48 heures.

La poudre n° 3 formée à 475° C présente la particularité de donner une réflexion (0002) de carbone particulièrement large. Il est possible que cet élargissement témoigne de la présence d'un précipité encore mal formé. Nous avons alors pensé qu'il serait intéressant de suivre l'évolution de la largeur de la réflexion après un lavage de la poudre avec de l'acide chlorhydrique dilué. Le lavage a été effectué dans l'appareil SOXHLET pendant 48 heures avec de l'acide chlorhydrique à 10 %. Le temps du lavage était déterminé en fonction de la teneur en fer dans l'acide, nous avons continué jusqu'au moment ou l'acide ne contenait plus de fer. Ensuite, l'acide a été chassé par lavage à l'eau jusqu'à réaction neutre de l'eau. Une analyse chimique a démontré qu'après ce traitement la poudre renfermait encore 9 % de fer (~ 2 % atomique).

Le diagramme -X de la poudre lavée (figure 29) montre que la largeur de la raie (0002) du carbone a diminué. Nous observons en outre la présence d'une phase carbure, probablement de la cémentite mal formée.

Les différents cyles au thermomagnétomètre CHEVENARD (figures 30 et 31) font apparaître le point de Curie de la cémentite, puis au retour celui de l'oxyde Fe_3O_4 (575° C). Le diagramme -X (figure 32) pris après le second cycle au thermomagnétomètre met en évidence plusieurs phases assez mal définies, parmi lesquelles nous identifions le carbone à structure très désordonnée (réflexions faibles, floues et pour (hk) dissymétriques), les oxydes de fer Fe_3O_4+FeO et enfin de la cémentite. La réflexion (0002) du carbone qui était devenue plus nette par le lavage est de nouveau élargie, on dirait presque dédoublée. Afin d'établir un certain équilibre entre les différentes phases et d'achever la formation du graphite, nous avons porté la poudre lavée à 1 200° C pendant 1 heure sous argon dans un creuset en matière réfractaire. Le diagramme -X, pris après ce traitement est représenté sur la figure 32 bis. Les distances réticulaires correspondantes sont consignées dans le tableau IX.

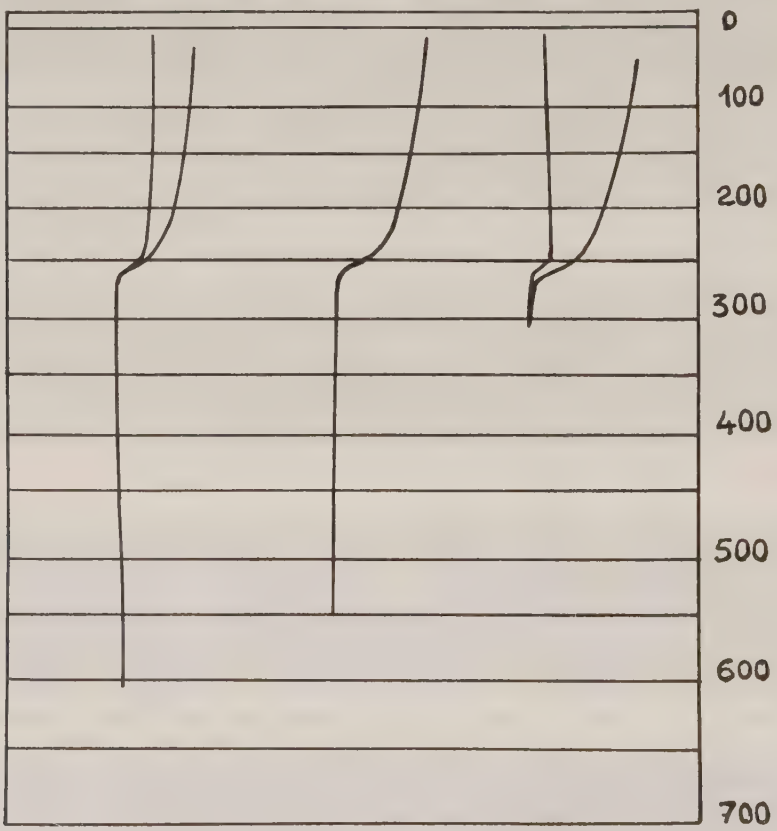


Figure 27 - Enregistrement au thermomagnétomètre Chevenard de la poudre n° 1. Point de Curie à 260° C.

Figure 28 - Diagramme de rayons -X de la poudre n° 1 ayant subi 7 cycles au thermomagnétomètre Chevenard.

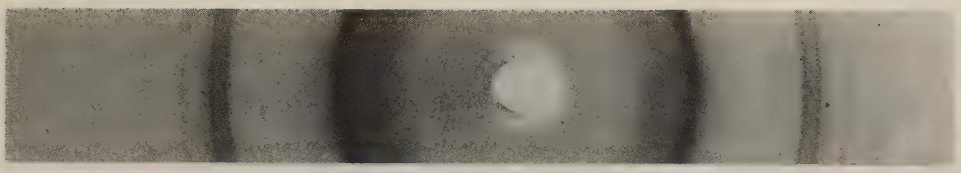


Figure 29 - Diagramme de Debye-Scherrer (CoK_α, filtre Fe de la poudre n°3 bis (après lavage à l'acide chlorhydrique). Phases présentes : carbone + Fe_3C - cémentite.

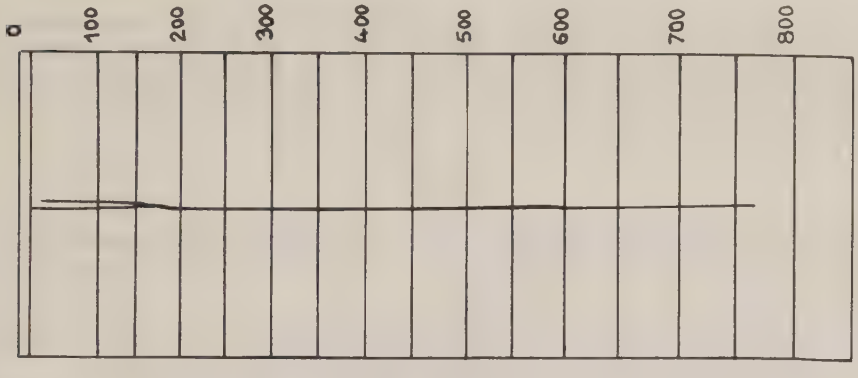


Figure 30 - Enregistrement au thermomagnétomètre Chevenard de la poudre n° 3 bis mise en ampoule sous vide après un dégazage par chauffage au chalumeau pendant 30 secondes à 250 - 300°. Point de Curie à 210° (cémentite).
Point d'inflexion au retour à 575° (Fe_3O_4 ?).

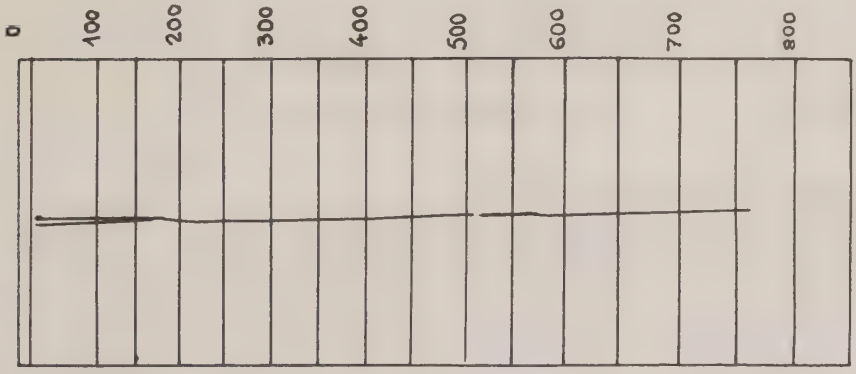


Figure 31 - 3ème cycle au thermomagnétomètre Chevenard de la poudre n° 3 bis . Point de Curie à 210° (cémentite) et à 575° (Fe_3O_4 ?).

Figure 32 - Diagramme de Debye-Scherrer de la poudre n° 3 bis après 2ème cycle au thermomagnétomètre. CoK_α, filtre Fe.

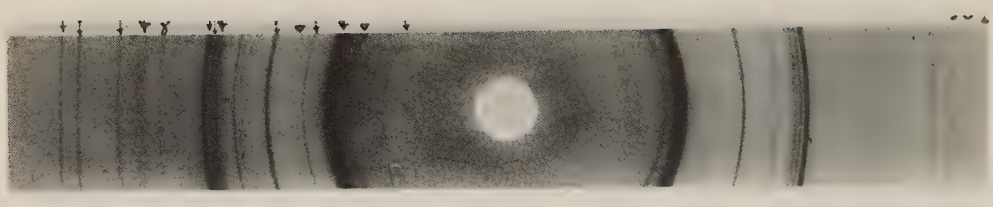


Figure 32 bis - Diagramme de Debye-Scherrer de la poudre n°3 bis après recuit 1 heure à 1200°C sous argon CoK_α filtre Fe.

Le détail le plus marquant dans ce diagramme est le réel dédoublement de la réflexion (0002) du carbone révélant la présence d'une phase qui n'est représentée que par deux réflexions à 3,76 Å et à 2,80 Å. Il s'agit probablement de la même phase que nous avons déjà remarqué dans le produit de décomposition de la cémentite. (voir page 30).

Tableau IX

Distances réticulaires relevées sur le diagramme -X figure 32 bis.

repère / phase	graphite	Fe_3O_4	Fe_α	Fe_γ	inconnue
⟩→ C	3,39 Å	4,88 Å	2,03 Å		
				2,07 Å	
⟶ Fe_3O_4	2,10 -	2,97 -	1,44 -		3,76 Å
		2,53 -		1,79 -	2,80 -
⟶ Fe_α	1,71 - 1,70	2,08 -	1,17 -		
⫽→ Fe_γ		1,60 -	1,60 -		
▽ inconnue		1,49 -			

3.3.4 Discussion de l'étude qualitative

Trois résultats expérimentaux se dégagent de cette première partie de l'étude. Nous allons les énumérer pour ensuite les discuter un à un :

a) Les conditions expérimentales nécessaires à la formation d'un important dépôt de carbone par décomposition de CO avec du fer comme catalyseur ont été précisées. Les phases de carbures ou de carbonitrures de fer qui accompagent cette décomposition ont pu être mises en évidence.

b) Lorsque la décomposition du CO a lieu à 475° - 500° C, la réflexion (0002) du carbone est particulièrement large.

c) Le carbone formé à basse température est très mal cristallisé.

a) Conditions expérimentales

En comparant la courbe (figure 23, page 40) à la courbe d'équilibre CO - CO_2 établie par BOUDOUARD (1901) (figure 33) nous constatons deux différences :

1/ Notre courbe est inversée par rapport à celle de BOUDOUARD. A basse température nous avons une teneur faible, en CO_2, à température plus élevée cette teneur augmente au lieu de baisser.

2/ Le maximum de notre courbe, qui correspond à une teneur en CO_2 dans le gaz de sortie de 42 %, se situe vers 500° C tandis que sans catalyseur le même taux de CO_2 n'est atteint que vers 750° C.

Ces divergences ne s'expliquent qu'en supposant que nous avons affaire à plusieurs réactions. A basse température la réaction,

$$2\ Fe_xN_y + 2\ CO \rightleftharpoons Fe_{2x}N_{2y-1}\ C + CO_2 + \frac{1}{2}\ N_2 \qquad (1)$$

est prédominante, tandis qu'à plus haute température c'est la réaction

$$2\ CO \underset{+\ Fe}{\overset{+\ Fe}{\rightleftharpoons}} C + CO_2 \qquad (2)$$

qui l'emporte. Examinons le déroulement de la réaction traduite par la courbe (figure 23 page 40). Nous diviserons le domaine de température étudié en trois parties :

1/ < 475° C 2/ 475° - 500° C 3/ > 500° C

1/ Dans le premier domaine il y a eu carburation du nitrure selon la réaction (1) accompagnée d'un faible dépôt de carbone. Dans la deuxième série d'essais également faible oxydation. Résultat : augmentation modérée du poids et rapport CO/CO_2 de l'ordre de 0,9.

2/ A 475° C - 500° C il y a eu transformation du carbonitrure - χ en cémentite, avec rejet de carbone, mais sans augmentation du poids. Dépôt de carbone par décomposition du CO selon le schéma (2). Rapport CO/CO_2 égal 0,6. Dépôt aussi de l'oxyde de fer par oxydation suivant :

$$Fe + CO_2 \rightleftharpoons FeO + CO$$

Résultat : augmentation considérable du poids.

3/ > 500° C décomposition très partielle de cémentite avec faible dépôt de carbone. On n'observe aucun dépôt de fer, seulement une diminution dans la perfection du réseau cristallin de la cémentite. L'équilibre $CO \rightleftharpoons CO_2$ a tendance à être poussé vers CO d'où diminution du poids par rapport aux essais à 475° C - 500° C (série 1) ou poids presque constant (toujours par rapport aux essais à plus basse température) (série 2) à cause de la formation de FeO (et de Fe_3O_4).

b) L'élargissement de la réflexion (0002)

Le lavage à l'acide chlorhydrique dilué affine la réflexion mais celle-ci s'élargit de nouveau par chauffage modéré (600° C).

Au stade actuel de nos essais nous ne pouvons que constater ce fait sans pouvoir l'expliquer.

La décomposition de la cémentite vers 1 200° C amène la formation d'une phase nouvelle à structure orthorhombique ayant des paramètres a et b qui sont en relation étroite avec les paramètres de la cémentite d'une part et avec ceux du graphite d'autre part.

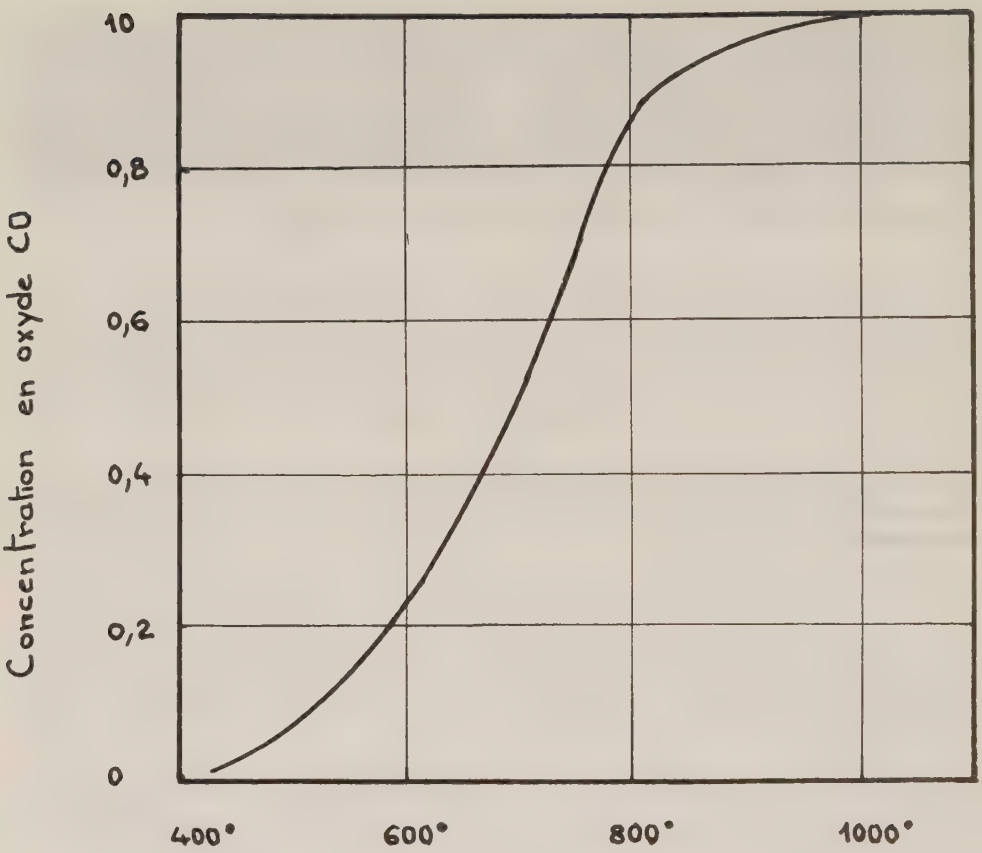


Figure 33 - Equilibre $CO-CO_2$ en fonction de la température, d'après Boudouard.

c) Degré de graphitation du carbone

Notre troisième résultat expérimental nous apprend que le carbone formé à basse température n'est que partiellement graphitique. L'élargissement (décroissant avec la température) de la réflexion (0002) semble démontrer que le degré de graphitation du carbone augmente avec la température, mais ce n'est qu'une étude plus soigneuse du profil de cette réflexion qui peut nous fournir des chiffres précis de ce degré.

A l'issu de l'étude qualitative nous pouvons donc donner une réponse partielle aux questions que nous nous sommes posées au début de cette partie du travail : le carbone formé par décomposition de CO avec du fer comme catalyseur est partiellement graphité, et ceci d'autant plus que la température de formation est élevée. Quant à la deuxième partie du problème concernant le rôle joué par le catalyseur support, la réponse est plus difficile à donner. Nous constatons que dès le premier diagramme -X (de la poudre formée à 400° C) ; il n'y a plus trace de nitrure de fer hexagonal. D'après K.H. JACK, le nitrure se transforme d'abord en un carbure hexagonal qui reste stable jusqu'à 450° C, ensuite, si la carburation continue, ce carbonitrure se transforme en carbonitrure de HÄGG. JACK ne mentionne pas le

dépôt de carbone en rapport avec la décomposition du nitrure hexagonal. Il le voit plutôt se former à la suite d'une oxydation par CO_2 suivie d'une formation de carbure instable. Nos résultats semblent pencher en faveur de cette hypothèse, tout au moins en ce qui concerne le carbone issu de la décomposition de la cémentite ou formé au-dessus de 475° C. A cette dernière température nous avons constaté la présence d'une phase instable dans nos produits de réaction. Nous ne pouvons pas encore dire avec sûreté que cette phase est la même que celle qui se forme à plus haute température mais ceci ne semble pas exclu.

Il convient aussi de ne pas négliger le rôle qui pourrait être joué par le fer-carbonyle présent dans le gaz utilisé. Les composés fer-carbonyle connus $Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_4$ ou $Fe_2(CO)_9$ se décomposent tous en fer et en CO à des températures inférieures à nos températures de réaction. Le seul rôle possible du fer-carbonyle serait donc qu'en se décomposant il donne un fer très finement divisé qui serait un excellent catalyseur. Une réaction intermédiaire passant par le fer-cabonyle expliquerait pourquoi le fer se trouve dispersé de façon pratiquement homogène dans le produit de réaction.

Nous avons constaté que le produit de réaction ne peut servir comme catalyseur, ceci contredit l'hypothèse d'épitaxie, comme d'ailleurs aussi le fait que le graphite est complètement inactif.

3.4. LE PROFIL DE LA RAIE (0002) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE FORMATION DU CARBONE - DETERMINATION DU DEGRE DE GRAPHITATION.

3.4.1. Mode opératoire - Description de l'appareillage

Afin de déterminer le profil de la réflexion (0002) du carbone dans les cristallites, nous avons utilisé la méthode de STOKES (A.R. STOKES (1948)), qui s'applique aux réflexions élargies par l'effet de petite taille des particules ou par distorsion du réseau cristallin. Les données de l'expérience sont $h(\varepsilon)$ et $g(\varepsilon)$,les profils de la raie élargie et de la raie théoriquement infiniment fine. Le problème est de trouver le profil vrai ($f(\varepsilon)$) de la raie , c'est-à-dire celui qui serait donné par un instrument parfait. La méthode consiste à prendre les transformées H(t) et G(t) des deux fonctions expérimentales. La transformée de la fonction recherchée est le quotient de H(t) et G(t). En général H(t) et G(t) ont une partie réelle et une partie imaginaire. Nous nous sommes contentés de ne prendre en considération que la partie réelle. La fonction $g(\varepsilon)$, (le profil d'une réflexion en provenance d'un corps bien cristallisé) était donné par un graphite naturel de Madagascar. L'appareillage utilisé est une modification de l'appareillage J. BLIN (1954) (figure 34). Les éléments essentiels ont été construits dans les ateliers mécaniques du Centre des Etudes et des Recherches des Charbonnages de France, en collaboration avec les ingénieurs et techniciens de cet organisme.

L'appareil comporte une cloche à vide (C) qui repose sur une table rigide. Sous la cloche se trouvent un support de monochromateur (S) et un goniomètre (G) avec un bras portant une enceinte (G.M.) dans laquelle loge un compteur de GEIGER. Un jeu d'engrenages permet d'utiliser le goniomètre en montage SEEMANN BOHLIN (figure 35). Le monochromateur est une lame de quartz courbée (plan $(10\bar{1}1)$ à grand rayon (R = 1100). Le vide dans la cloche est obtenu avec une pompe à palettes à deux étages (C.G.R.). Nous arriverons à un vide de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} mm Hg. Un porte-film adaptable sur le goniomètre, permet d'enregistrer simultanément des diagrammes sur film

et avec le compteur. Le compteur de "GEIGER" ainsi que son circuit sont de type "Philips". Le préamplificateur a été câblé suivant un schéma fourni par "Philips Industrie".

Les caractéristiques de l'ensemble du montage sous vide sont les suivantes :

- Rayonnement CoK_α : 30 KV - 16 mA
- Distance foyer-monochromateur 284 mm
- Distance monochromateur-compteur 420 mm
- Diamètre du porte-film 180 mm
- Largeur de la fente d'entrée 1,3 mm
- Largeur de la fente de sortie 1,7 mm
- Largeur de la fente d'entrée du compteur 1,3 mm
- Hauteur des fentes 14 mm

Par la géométrie du montage, la diffusion parasite autour du faisceau direct est pratiquement nulle (voir schéma figure 36). La largeur angulaire d'une raie provenant d'un échantillon bien cristallisé est de l'ordre de 0,006 radian.

Le support d'échantillon (E) sur la figure 35, est en forme de cylindre avec un piston (P) gradué en millimètres, permettant de régler l'épaisseur de l'échantillon. Le piston creux est obturé d'une feuille d'Al ou de mica au bout touchant l'échantillon. Le devant du support est également constitué d'une feuille d'Al ou de mica.

Les diagrammes -X des poudres des deux séries d'essais, enregistrés avec cet appareillage, ne diffèrent que peu des diagrammes que nous avons obtenus dans l'étude qualitative. Le rayonnement monochromatique supprime le fond continu (voir figure 37), mais on ne voit pas pour autant apparaître d'autres réflexions que celles que nous avons déjà observées. C'est ainsi que nous constatons que la phase de carbone n'est représentée que par une seule réflexion, la (0002). C'est donc par l'étude de cette unique réflexion que nous devons déterminer le degré de graphitation et la perfection du réseau de carbone. L'étude d'éventuels défauts de déplacement latéral ne peut être faite et, ne disposant pas de plusieurs ordres de réflexion de type (000l), nous ne pouvons déterminer une valeur de ρ (paramètre de désordre) que très approximative.

3.4.2. Essais sur échantillons non purifiés ou purifiés par lavage

Les réflexions (0002) des deux séries de poudres de carbone, enregistrées avec l'appareillage sous vide, sont représentées sur les figures 38 et 39. Les intensités ont été recalculées pour une même intensité du faisceau direct, qui n'était pourtant pas la même dans les deux cas. Les deux figures ne sont donc pas superposables.

On constate,tout d'abord,que la réflexion est dissymétrique et cela d'autant plus que la température de formation est basse (sauf à 450° C dans l'expérience de la série 2 où l'intensité enregistrée a été trop faible pour déceler une dissymétrie). Il semble qu'à partir de 475° C environ, la réflexion soit multiple, correspondant à au moins deux distances réticulaires. Ces consi-

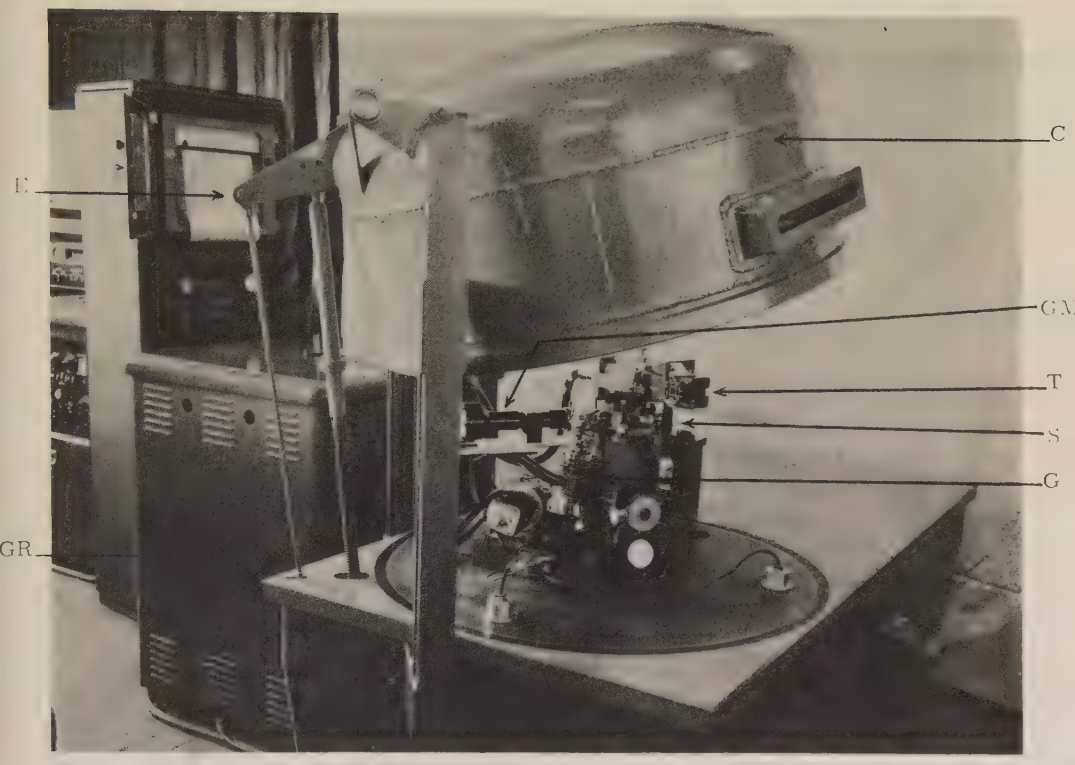


Figure 34 - Appareillage de diffraction -X sous vide

C : cloche à vide
T : tube à rayons -X
S : support du monochromateur
G : goniomètre
GM : enceinte avec compteur de Geiger
GR : générateur
E : enregistreur

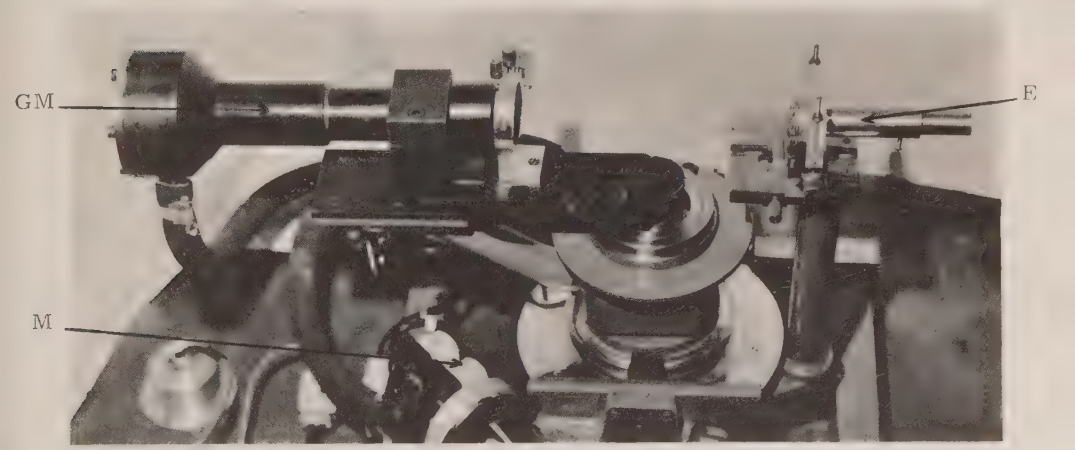


Figure 35 - Détail de la figure 34 - Goniomètre avec support de compteur, porte-échantillon et moteur d'entrainement. Montage Seeman-Bohlin.

GM : enceinte avec compteur de Geiger
M : moteur
E : porte-échantillon

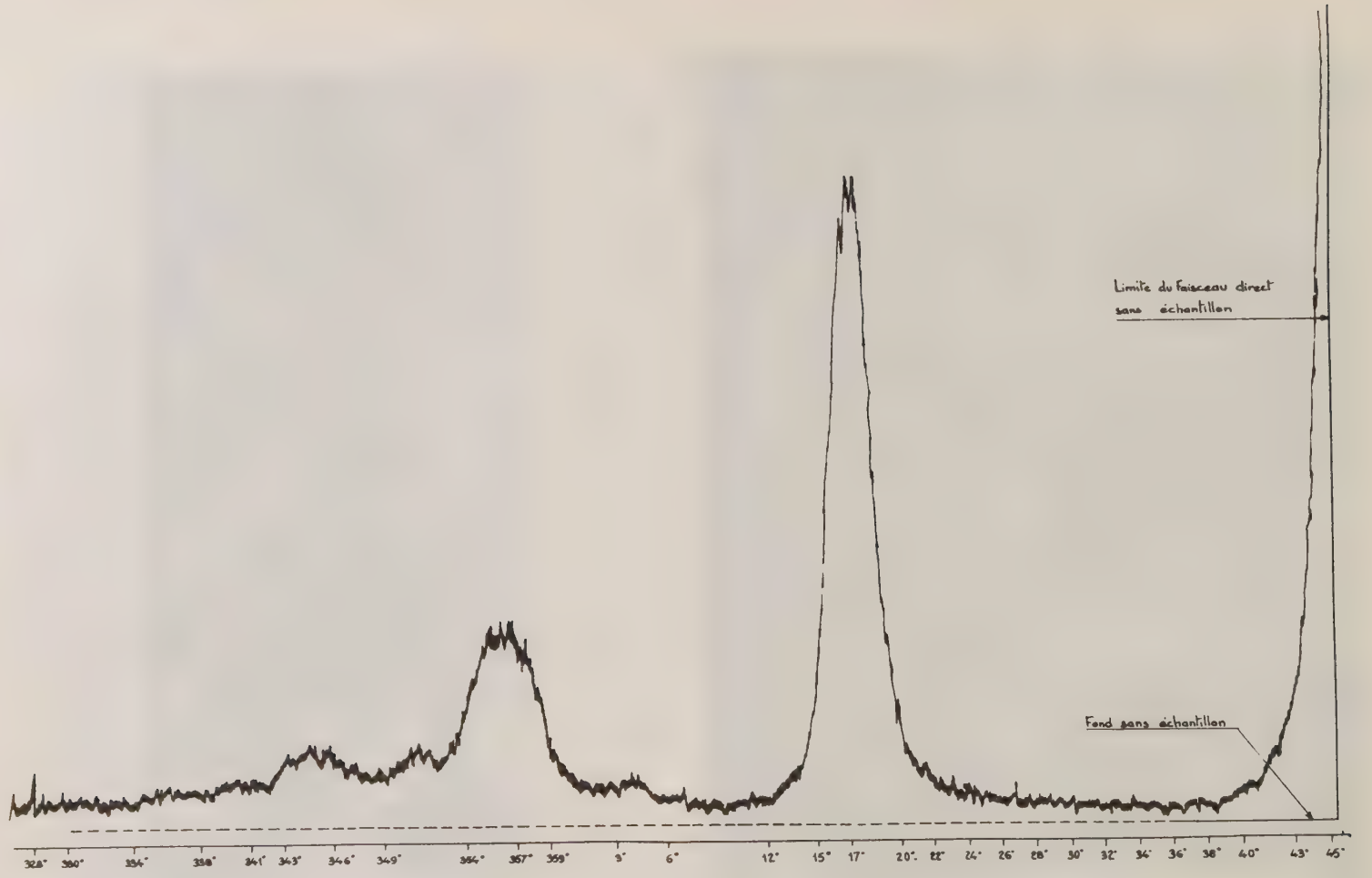

Limite du faisceau direct
sans échantillon
Fond sans échantillon
328° 330° 334° 338° 341° 343° 346° 349° 354° 357° 359° 3° 6° 12° 15° 17° 20° 22° 24° 26° 28° 30° 32° 34° 36° 38° 40° 43° 45°

Figure 36

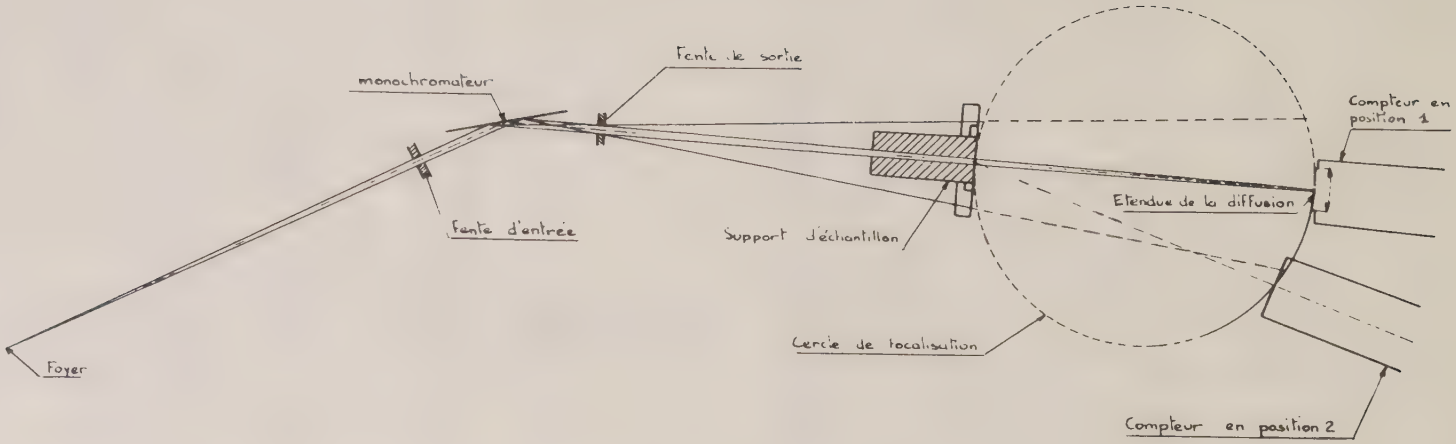

monochromateur
Fente de sortie
Compteur en position 1
Fente d'entrée
Support d'échantillon
Etendue de la diffusion
Foyer
Cercle de focalisation
Compteur en position 2

Figure 37

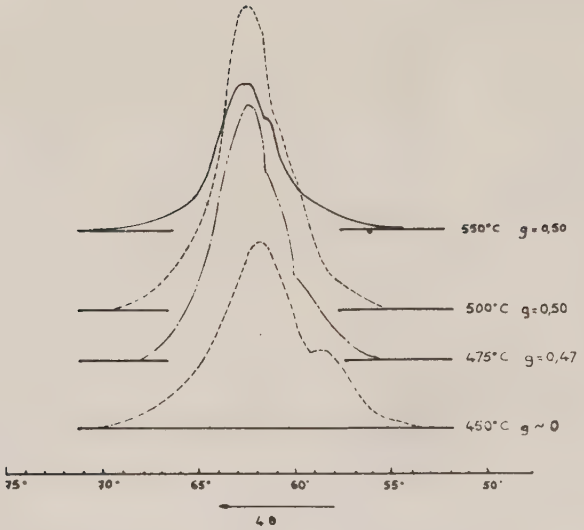


Figure 38 - Profil de réflexion (0002) de la première série d'échantillons. g = degré de graphitation.

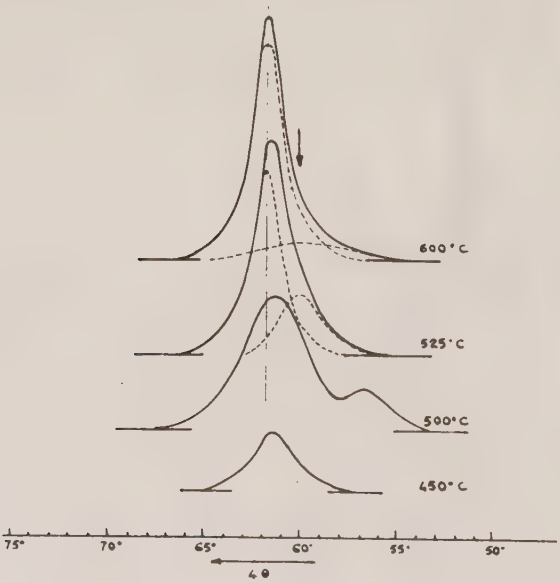


Figure 39 - Profil de la réflexion (0002) de la deuxième série d'échentillons.

dérations sont concrétisées dans les tableaux X et XI où nous avons consigné les distances réticulaires correspondant aux maxima relevés sur les courbes. Deux conclusions se dégagent immédiatement de ces tableaux :

1/ La réflexion est effectivement multiple, une partie correspond à un empilement presque correct de plans de graphite (d = 3,35 Å), tandis qu'une autre correspond à un empilement non graphité (d = 3,44 Å).

2/ Même à 600° C, il subsiste encore une certaine quantité de carbone non graphité. Une estimation grossière de cette quantité, par comparaison des hauteurs des raies, donne les résultats portés sur le tableau XII.

Tableau X

Distances réticulaires relevées sur les courbes figure 38.

poudre	maximum I ; 4θ	maximum II ; 4θ	maximum III ; 4θ	d Å	d Å		$d_{moy.}$ I et II	temp.	g
1	60,3	-	58,1	3,44	-	3,56	3,44	450°C	0
2	61,7	60,1	58,4	3,368	3,44	3,56	3,41	475°C	0,45
3	61,8	60,1	-	3,364	3,44	-	3,40	500°C	0,47
4	61,9	60,1	-	3,353	3,44	-	3,39	550°C	0,50

Tableau XI

Distances réticulaires relevées sur les courbes figure 39.

poudre	maximum I ; 4θ	maximum II ; 4θ	maximum III ; 4θ	d_I Å	d_{II} Å	d_{III}	$d_{moy.}$ I et II	temp.	g
2221	61,65	-	59,2	3,366	-	-	-	450°C	-
2190	61,30	-	-	3,38	-	-	-	475°C	-
2194	61,35	-	56,8	3,38	-	3,65	-	500°C	-
2235	61,70	60,2	-	3,36	3,44	-	3,40	525°C	0,47
2267	61,90	60,2	-	3,35	3,44	-	3,395	600°C	0,50

Nous avons calculé le degré de graphitation g par la formule (1,1) page 14, dans les cas ou ce calcul était possible. Les valeurs de g obtenues sont portées dans les tableaux X et XI

Tableau XII

Teneurs en carbone non-graphité déterminées par comparaison des hauteurs des réflexions (0002)

1ière série d'essais			2ième série d'essais		
poudre	Temp.	carbone non-graph.	poudre	Temp.	carbone non graphi.
1	450° C	-	2221	450° C	75 %
2	475° C	60 %	2194	500° C	60 %
3	500° C	60 %	2235	525° C	33 %
4	550° C	-	2267	600° C	10 %

Nous remarquons que g ne dépasse pas 0,5 même à 600° C. Il est probable que ce chiffre g = 0,5 a une signification particulière. En effet, dans le cas de carbones graphitiques formés par pyrolyse de matériaux organiques, J. MAIRE et J. MERING (1960), ont constaté que g = 0,5 est près du point d'inflexion de la courbe $\overline{N}$ en fonction de g (figure 6) $\overline{N}$ étant le nombre moyen de plans graphitiques empilés, $\overline{N}$ croît avec g jusqu'à 60 (pour g ~ 0,5), ensuite $\overline{N}$ reste constante jusqu'à graphitation complète (g = 1).

Les figures 38 et 39 montrent un troisième maximum correspondant à une distance réticulaire variant de 3,50 à 3,60 Å pour les carbones formés à 450° C dans la première série d'essais et à 500° C dans la deuxième série d'essais. Ce maximum correspond à l'élargissement de la réflexion (0002) déjà signalé. Nos résultats des expériences sous vide complètent ainsi nos résultats précédents.

Après ces considérations d'ordre qualitatif, nous avons appliqué la méthode de STOKES aux deux réflexions (0002) des deux poudres de la série 1 formées à 475° et à 500° C et lavées afin de réduire au maximum l'influence du fer.

La figure 40 montre les trois fontions $h_1(\varepsilon)$, $h_2(\varepsilon)$ et $g(\varepsilon)$ qui ont servi comme base de nos calculs, toutes trois étant tracées avec une même intensité de faisceau direct comme référence. Le domaine angulaire dans lequel les fonctions sont définies, a été divisé en 60 parties égales. Nous n'avons tenu compte que de la partie à droite de l'axe pointillé sur la figure 40. Les coefficients de FOURIER prennent dans ces conditions la forme :

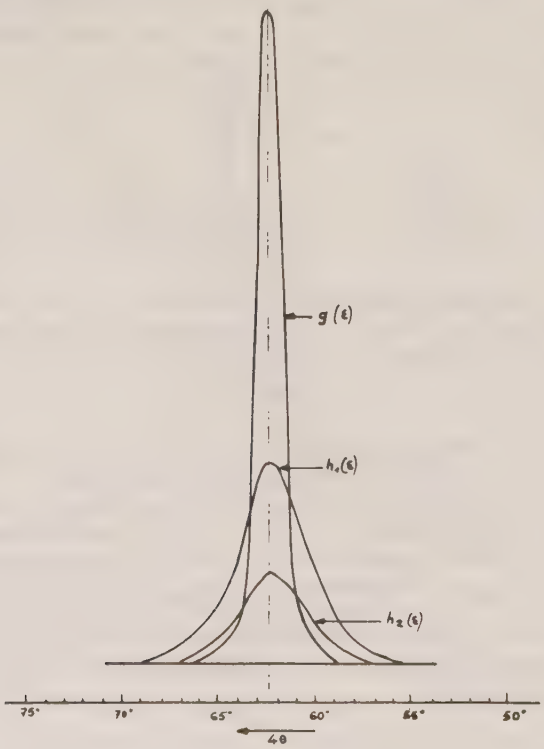


Figure 40 - Profils élargis et profil d'un graphite parfaitement bien cristallisé.

$$H(t) = \frac{1}{30} \sum_0^{30} h(\varepsilon) \frac{\cos 2\pi \varepsilon t}{60}$$

Nous ignorons les termes en sinus, mais nous ne pensons pas que l'erreur commise soit importante, la dissymétrie des fonctions $h_1(\varepsilon)$ et $h_2(\varepsilon)$ étant relativement faible.

Les sommations ont été faites par calcul numérique sur une machine électrique.

Les valeurs de $g(\varepsilon)$, $h_1(\varepsilon)$ et $h_2(\varepsilon)$, sont consignées dans le tableau XIII, les $H_r(t)$, $G_r(t)$ et $F_r(t)$ correspondants sont portés dans les tableaux XIV et XV (r pour réel). Afin de pouvoir tracer les courbes $F_r(t)$ en fonction de t et de les comparer, nous les avons "normalisées" en mettant $F_r(t) = 1$ pour $t = 0$. Les courbes résultantes sont représentées sur la figure 41. En effet, pour la poudre formée à 475° C, la tangente se confond avec la courbe. Pour la poudre formée à 500° C, la pente est plus petite. Ce détail est important car d'après A. GUINIER (1956), lorsque la réflexion est élargie par pur effet de taille ; la transformée débute par une portion de courbure nulle à tangente inclinée. Par contre, si l'effet de taille intervient en même temps qu'un effet de distorsion, la transformée débute par une courbe ayant une tangente inclinée. Si l'effet de taille n'intervient pas, la tangente devient horizontale. Nous avons donc un élargissement à 475° C, principalement par effet de taille, à 500° C par effet de taille et par distorsion. La variable t a une signification réelle dans l'espace cristallin. Rappelons que les calculs avaient été faits avec une variable obtenue en divisant le domaine angulaire en soixante parties.

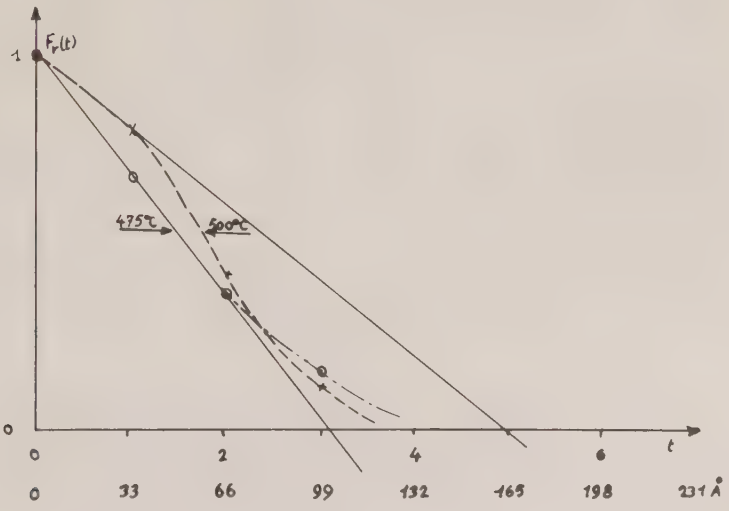


Figure 41 - Transformée de Fourier des courbes figure 40.

Tableau XIII

Valeurs relevées sur les courbes, figure 40

ε	$g(\varepsilon)$ mm	$h_1(\varepsilon)$ mm 475° C	$h_2(\varepsilon)$ mm 500° C
0	172	80,0	36,5
1	160	79,8	35,8
2	130	78,7	34,7
3	105	76,0	33,0
4	62	73,3	30,4
5	40	59,3	28,9
6	20	57,8	26,6
7	13,5	51,3	23,6
8	9,5	50,5	21,3
9	7,5	49,1	19,0
10	6,0	35,0	16,7
11	5,0	33,4	13,7
12	3,9	25,8	11,0
13	2,5	20,0	8,4
14	1,8	15,2	6,4
15	1,0	13,2	4,6
16	0,8	11,4	3,0
17	0,2	9,4	2,3
18	0	7,3	1,8
19		6,4	1,2
20		5,8	0,9
21		4,4	0,6
22		3,0	0,3
23		2,7	0
24		1,8	
25		1,5	
26		0,8	
27		0,5	
28		0,3	
29		0,2	
30		0	

Tableaux XIV et XV

Coefficients de Fourier calculés d'après la figure 38

	t	$H_r(t)$	$G_r(t)$	$F_r(t)$	$F_r(t)$
475° C	0	16,38	20,82	0,807	1
	1	11,48	19,54	0,587	0,676
	2	5,07	15,94	0,318	0,366
	3	1,87	13,01	0,144	0,166
	4	-	-	-	-
	5	-	-	-	-

	t	$H_r(t)$	$G_r(t)$	$F_r(t)$	$F_r(t)$
500° C	0	12,02	20,82	0,578	1
	1	9,05	19,54	0,463	0,804
	2	9,81	15,94	0,239	0,416
	3	0,87	13,01	0,067	0,116
	4	-	-	-	-
	5	-	-	-	-

Si nous avions tracé les courbes (figures 40) en fonction de $s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ nous aurions eu $\Delta s = 0,001/Å^{-1}$ (s_o étant la valeur limite $\varepsilon = \pm 30$) à laquelle correspond une distance dans l'espace cristallin de 1 000 Å. Nos valeurs de t sont donc espacées de 1 000/30 = 33,3 Å. Nous déterminerons une valeur de $\bar{N}$ minimum de nos courbes (figure 41) parce qu'en prolongeant la tangente à l'origine des courbes, nous trouvons sur l'abscisse (selon la formule (1,4 p. 15), une mesure approximative des domaines réfléchissants. Pour 475° C, $\bar{N}$ est de l'ordre de 30 (dimension 100 Å), pour 500° C, $\bar{N} \sim 45$ (dimension 165 Å). Le dernier chiffre est un peu trop faible parce que nous n'avons pu tenir compte de l'effet de distorsion. Nos résultats concordent avec ceux obtenus par MAIRE et MERING : pour un degré de graphitation de g = 0,47, nous avons $\bar{N} \sim 30$-45. Il est important de noter que MAIRE et MERING ont obtenu leurs résultats sur des carbones chauffés jusqu'à 2000°C. Nous avons donc déjà à 475° C, une structure semblable à celle que l'on trouve dans des matières charbonneuses portées à 2 000° C.

3.4.3. Essais sur échantillons purifiés à 1 000° C dans un courant de chlore

Dans ce qui précède, nous avons vu que le carbone formé par décomposition du CO à 450° - 600° C, en présence du fer, est partiellement graphité et cela d'autant plus que la température de formation est élevée. En portant à 1 000° C une des poudres de carbones qui contenait encore du fer, nous avons en outre pu constater une graphitation complète. Il reste à savoir si, le fer est indispensable pour compléter la graphitation ou si celle-ci une, fois commencée à basse température, peut être amenée à son terme en absence du fer. Afin d'élucider ce problème nous avons choisi deux échantillons formés tous les deux à 475° C mais dans deux séries d'expériences différentes. Les deux échantillons ont été libérés du fer par chauffage à 1 000° C dans un courant de chlore.

Après ce traitement, la teneur en fer du premier échantillon (repère n° 1 159) était nulle. Son diagramme (figure 42) montre une réflexion unique aux indices (0002) et quelques bandes hk non modulées. Donc, la graphitation ne s'est pas poursuivie. Le deuxième échantillon (repère n° 1 720) contenait encore un peu de fer après le traitement (fond continu assez noir dans les diagrammes -X pris avec le rayonnement du Cuivre). Son diagramme -X (figure 43) montre un dédoublement de la réflexion aux indices (0002) indiquant que cet échantillon contient à la fois du graphite bien formé et du carbone non graphité.

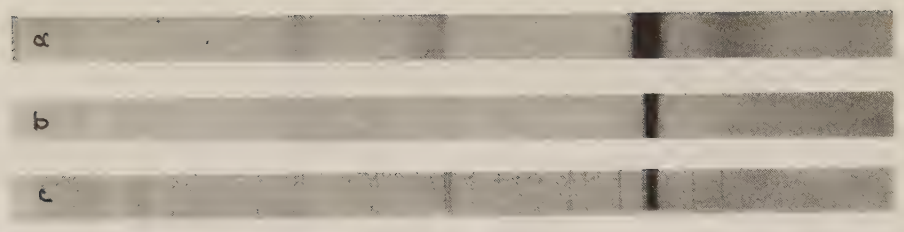


Figure 42 - Diagramme de rayons -X (Chambre Guinier - Nonius) de la poudre n° 1 559.

a) avant purification à 1 000° C
b) après purification à 1 000° C
c) même poudre portée à 2 000° C

Figure 43 - Diagramme de rayon -X (Chambre Guinier-Nonius) de la poudre n° 1 720.

a) avant purification à 1 000° C
b) après purification à 1 000° C
c) même poudre portée à 2 000° C

Nous avons ensuite porté ces deux poudres à 2 000° C sous argon et constatons que la graphitation ne s'accomplit pas. La présence du fer est donc absolument nécessaire pour mener la graphitation à son terme.

Le tableau XVI donne les valeurs des distances réticulaires $d_{(0002)}$, relevées sur les diagrammes (figures 42 et 43). Le sulfate de baryum servait comme étalon. Les valeurs de g correspondantes sont également consignées dans ce tableau.

Tableau XVI

Degré de graphitation après recuit à 2 000° C et après nettoyage dans un courant de chlore.

Poudre	Après nettoyage	
	$d_{(0002)}$	g
1559	3,388	0,66
1720	3,363 3,44	0,91 0

Notre résultat rejoint ceux obtenus récemment par Madame P. ALBERT (1961) dans l'étude de la graphitation du charbon de saccharose en présence

du fer. Ce charbon qui à l'état pur est très réfractaire à la graphitation, graphitise partiellement en présence du fer. Des conclusions semblables ont été tirées par A. HIVERT, M. MATHIEU et S. TACVORIAN (1961) qui ont essayé de cokéfier des composés connus pour leur résistance à la graphitation (saccharose, alcool furfurylique, chlorure de polyvinylidène) et qui sont parvenus à un taux de graphitation appréciable en mélangeant ces produits à 6 % de cobalt.

3.5. DISCUSSION ET CONCLUSION DU CHAPITRE III.

La décomposition en présence du fer de l'oxyde de carbone est une réaction catalytique hétérogène. Le mécanisme de ce type de catalyse est très complexe et encore mal connu. A.F. GWATMEY et R.E. CUNNINGHAM (1938) l'ont abordé surtout d'un point de vue expérimental en étudiant l'influence de la face cristalline du catalyseur support tandis que M. Mc D. BAKER et G.I. JENKINS (1955) ont porté leurs efforts sur l'étude du facteur électronique. De toute évidence, ces deux manières de traiter le sujet convergent ; le facteur géométrique comporte à la fois l'influence des distances réticulaires et l'influence de l'arrangement des atomes dans le plan actif dans la catalyse. On ne peut concevoir que ces deux critères géométriques ne soient pas très étroitement fonction de la configuration électronique. GWATHMEY divise les catalyses hétérogènes en trois types :

1/ Réactions catalytiques au cours desquelles la surface du catalyseur subit un réarrangement.

Exemple : Réaction de l'hydrogène et de l'oxygène sur du cuivre.

2/ Réactions catalytiques au cours desquelles des produits solides de réaction se déposent sur la surface.

Exemple : Réaction de l'oxyde de carbone sur du nickel ou sur d'autres métaux.

3/ Réactions catalytiques au cours desquelles aucun changement visible n'intervient dans la structure de la surface.

Exemple : Réaction de l'hydrogène ou de l'oxygène sur du nickel.

La décomposition du monoxyde de carbone sur du fer appartient donc au type 2.

En étudiant la réaction de l'oxyde de carbone sur des cristaux uniques de nickel à 550° C. GWATHMEY a démontré qu'un important dépôt de carbone se forme sur les plans (111), tandis que les plans (100) et (110) restent propres. Le nickel diffuse dans le dépôt. On trouve 11 % dans un dépôt soigneusement séparé de son support. Des mélanges CO + H_2 donnent des résultats semblables tant que l'oxyde de carbone est en excès, mais pour des teneurs en oxyde de carbone inférieures à 10 % aucun dépôt ne se forme. Par contre, la surface du nickel subit un réarrangement. V.J. KEHRER et H. LEIDHEISER (1954) ont étudié la réaction analogue : l'oxyde de carbone sur du cobalt. Le dépôt de carbone se forme sur la face (111) de la structure cubique à faces centrées, stable au-dessus de 450° C, tandis qu'aucun dépôt ne se forme sur la face (0001) de la structure hexagonale du cobalt, stable à basse température, bien que l'arrangement des atomes dans les deux plans soit sensiblement le même. Il est donc certain que l'arrangement à lui

seul ne peut être déterminant et que d'autres facteurs doivent être pris en considération. Un de ces derniers est ce que l'on appelle le pourcentage d : Dans les métaux de transition les électrons extérieurs occupent deux bandes différentes correspondant aux niveaux 3d et 4s. Le ferromagnétisme du fer, cobalt et nickel, est dû aux spins des électrons d et l'intensité de l'aimantation à saturation exprimée en magnétons de Bohr est approximativement égale au nombre de "trous" dans la bande 3 d : (Fe : 2.2 ; Co : 1.7 ; Ni 0,6). Selon L. PAULING (1949), ces valeurs des moments de saturation s'expliquent par l'hypothèse que quelques niveaux 3 d participent aux orbites de liaison tandis que d'autres ne prennent aucune part dans la formation de celles-ci. Prenons le cas du fer qui possède 8 électrons en dehors de la configuration du gaz rare, 2,22 donnent lieu au moment magnétique, les 5,78 restants sont les électrons de liaison. Afin d'arriver à ce chiffre fractionné il faudrait qu'il y ait résonance entre deux états possibles (coordination 6 et coordination 5 et que ces deux états contribuent dans le rapport 78 : 22 (voir tableau XVII). Analogue pour le cobalt on trouve un moment magnétique de 1,71 magnétons et un rapport entre les deux états possibles de 35 : 65.

Ayant ainsi établi la structure électronique des métaux PAULING calcule le pourcentage d en employant la formule suivante :

$$\text{pourcentage d} = \frac{a}{100} \times \frac{\alpha}{\beta} + \frac{b}{100} \times \frac{\gamma}{\delta}$$

$\frac{a}{b}$ = rapport de résonance ;

α = nombre de "trous" dans la bande 3d à l'état a.

β = nombre de places possibles dans le même état.

γ = nombre de "trous" dans la bande 3d à l'état b.

δ = nombre de places possibles dans le même état.

Tableau XVII

Calcul du pourcentage d pour quelques métaux (d'après PAULING)

Métal	électrons extérieurs			rapport de résonance	pourcentage d
	3 d	4 s	4 p		
Co (A)	↑ ↑ ↑ ..	.	...	$\frac{35}{65}$	$\frac{35}{100} \cdot \frac{2}{6} + \frac{65}{100} \cdot \frac{3}{7} = 39,5\ \%$
Co (B)	↑↓ ↑ ↑ ..	.	..		
Ni (A)	↑↓ ↑ ↑ ..	.	...	$\frac{30}{70}$	$\frac{30}{100} \cdot \frac{2}{6} + \frac{70}{100} \cdot \frac{3}{7} = 40\ \%$
Ni (B)	↑↓ ↑↓ ...	.	..		
Cu (A)	↑↓ ↑↓ ...	.	...	$\frac{25}{75}$	$\frac{25}{100} \cdot \frac{3}{7} + \frac{75}{100} \cdot \frac{2}{6} = 35,7\ \%$
Cu (B)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ..	.	...		
Fe (A)	↑ ↑ ...	.	..	$\frac{78}{22}$	$\frac{78}{100} \cdot \frac{3}{7} + \frac{22}{100} \cdot \frac{2}{7} = 40,3\%$
Fe (B)	↑ ↑ ↑ ..	.	..		

O. BECK (1950) a étudié les vitesses de réaction de l'éthylène ou de l'hydrogène sur des minces couches de métaux de transition. En traçant des courbes relatant la vitesse de réaction en fonction, soit du paramètre de la maille cristalline, soit du pourcentage d, il a constaté un maximum d'activité pour le rhodium qui a le pourcentage d le plus élevé. Il semble donc que, s'il'on veut essayer d'expliquer le processus de formation de carbone en présence du fer, il ne faut pas se borner à chercher des analogies de disposition des atomes dans les plans d'accolement possibles entre le graphite et le fer ou un composé de fer qui pourrait servir comme germe de formation. Il faudrait plutôt chercher des relations entre la configuration électronique du carbone prégraphitique et la possibilité d'échange de liaisons entre le substratum et le carbone.

Les trois modes de formation de carbone que nous avons étudiés dans le présent travail sont fondamentalement différents, ce qui complique notre problème.

Dans le cas du graphite "Kish" le carbone se forme au contact, soit avec du fer liquide, soit avec du fer γ. On pourrait penser que la formation sur du fer γ se ferait comme sur les monocristaux de nickel dans les expériences de GWATHMEY. En effet, dans les diagrammes de cristal unique du graphite "Kish" on retrouve souvent une réflexion à 2.06 Å, (111) du fer γ, au voisinage des réflexions (100) et (101) du graphite. Malheureusement, il n'existe, à notre connaissance, actuellement aucun travail expérimental qui a eu pour but de déterminer l'orientation des toutes premières couches de carbone qui se forment sur les cristaux uniques de nickel. Dans le cas du graphite "Kish" ce sont les plans (100) ou (101) du graphite qui restent parallèles aux plans (111) du fer et cette disposition amène à penser que les électrons π aux bords des plans (000l), les plans de carbone, peuvent former des liaisons avec les atomes de fer à cause du pourcentage d élevé de ce dernier. Afin d'étayer cette hypothèse, voyons le modèle le plus récent de la structure électronique des carbones prégraphitiques, modèle proposé par S. MROZOWSKI (1952) et discuté par A. PACAULT et A. MARCHAND (1960). S. MROZOWSKI admet que les niveaux d'énergie des électrons π constituent deux demi-bandes continues séparées par une même énergie d'activation ΔE dont la valeur décroit quand HTT (la température de traitement la plus élevée) augmente. On peut donner les ordres de grandeur suivants :

HTT < 700° : $\Delta E > 0.2$ e V

HTT < 1 000° : $\Delta E \sim 0.1$ e V

HTT ~ 2 000° : $\Delta E \sim 0.01$ e V

HTT > 2 000° : ΔE s'annule et devient même négatif (recouvrement des deux demi-bandes)

D'autre part, MROZOWSKI pense que la demi-bande inférieure (la bande de valence) est toujours incomplètement remplie. En d'autres termes, il y a toujours un déficit global d'électrons dans la bande π, probablement parce qu'un certain nombre d'électrons sont immobilisés dans les "pièges" créées à la périphérie des cristallites. Ceci, dans le cas des carbones prégraphitiques formés par pyrolyse de matière organique. Si les électrons sont immobilisés pour d'autres raisons, par exemple par liaison avec des atomes étrangers, il paraît logique que l'on puisse déjà à plus basse température atteindre un état de graphitation semblable à HTT > 2 000° C. L'équilibre

$2\ CO \rightleftharpoons C + CO_2$ est déjà à basse température déplacé en faveur du CO_2 (voir figure 33). La présence d'un catalyseur ne change en quelque sorte rien dans cet état des choses à moins qu'interviennent des réactions secondaires comme l'oxydation du catalyseur par le CO_2. Le carbone formé se trouve dans un tel état électronique que, tant que le catalyseur reste en présence, le carbone graphitise. Si on l'enlève on libère en même temps des électrons π et le recouvrement des bandes d'énergie n'a pas lieu.

Le troisième cas que nous avons étudié, celui du graphite sphéroïdal des fontes présente un problème à part. Les raisons pour lesquelles les cristallites du graphite prennent la forme de sphérules restent insuffisamment expliquées. On ne voit pas immédiatement un rapport quelconque entre la présence du fer et la structure. Il faut plutôt chercher l'influence d'autres éléments (magnésium, soufre, etc..) soit sur la tension superficielle de la fonte liquide, soit sur le gradient de concentration du carbone dans la cellule perlitique de la fonte solidifiée.

La structure, telle que nous nous la représentons pour les trois types de carbone que nous avons étudiés, implique une répartition quasi-homogène du fer dans la matrice du carbone. Les atomes du fer ayant une forte densité électronique par rapport à ceux du carbone, on peut s'attendre à observer dans les diagrammes -X une diffusion aux faibles angles.

Nous avons consacré le quatrième et dernier chapitre de notre mémoire à l'étude de ce phénomène.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS -X AUX FAIBLES ANGLES

4.1. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents nous avons décrit la structure cristalline des poudres de carbone formées par décomposition de CO avec du fer comme catalyseur. Nous avons conclu à une répartition de fer à travers les grains de carbone créant ainsi des zones de densité électronique élevée dans une matrice de densité électronique relativement faible. Une telle répartition des densités électroniques donne lieu à une diffusion des rayons -X aux faibles angles. Effectivement, nous observons sur nos diagrammes avec le rayonnement monochromatique une diffusion intense.

4.2. PRESENTATION DU PHENOMENE

Dans le cas des poudres formées à 450° C - 600° C, la diffusion centrale présente l'aspect montré sur les figures 44 et 45. Le graphite "Kish" ne donne pas de diffusion centrale, par contre les sphérules du graphite extraites d'une fonte donnent une faible diffusion (figure 46).

4.3. CALCUL DES SURFACES SPECIFIQUES ET DE L'ETENDUE DES DOMAINES D'HETEROGENEITE

4.3.1. Considérations théroriques

La théorie de la diffusion centrale a été traitée en détail dans de nombreux mémoires, par A. GUINIER et ses élèves en France, par R. HOSEMANN, O. KRATKY et G. POROD en Allemagne, par L. FRANKUCHEN et K. L. YODOWITCH en Amérique pour ne nommer que quelques-uns des chercheurs qui ont le plus contribué à l'étude de ces problèmes particuliers de la diffusion des rayons -X.

La théorie s'applique aux systèmes de natures diverses, molécules géantes, dispersées dans une suspension diluée (hémoglobine), fibres synthétiques et naturelles, catalyseurs, etc... Notre cas particulier (particules de carbone formées en présence de fer) concerne un système dense composé de particules de volume colloïdal. Un tel cas a été traité par G. POROD (1951, 1952, 1953), ainsi que par A. GUINIER et G. FOURNET (1955).

A. GUINIER propose une formule exponentielle approchée pour la courbe d'intensité dans le cas d'un système peu dense composé de particules identiques.

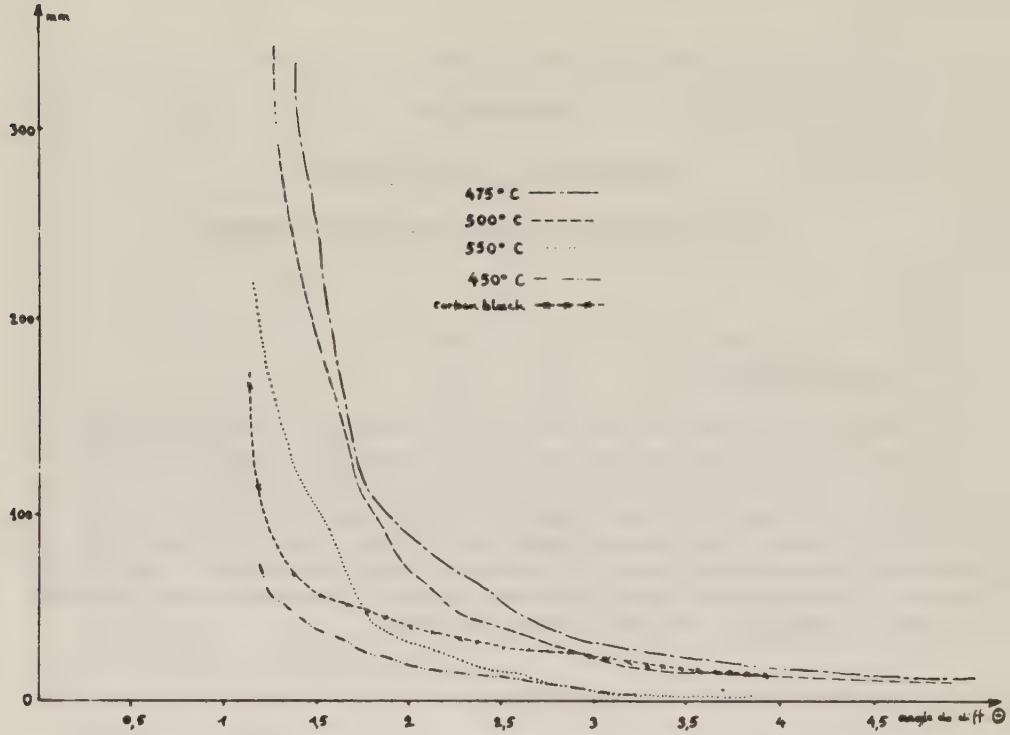


Figure 44 - Diffusion centrale 1ère série d'essais.

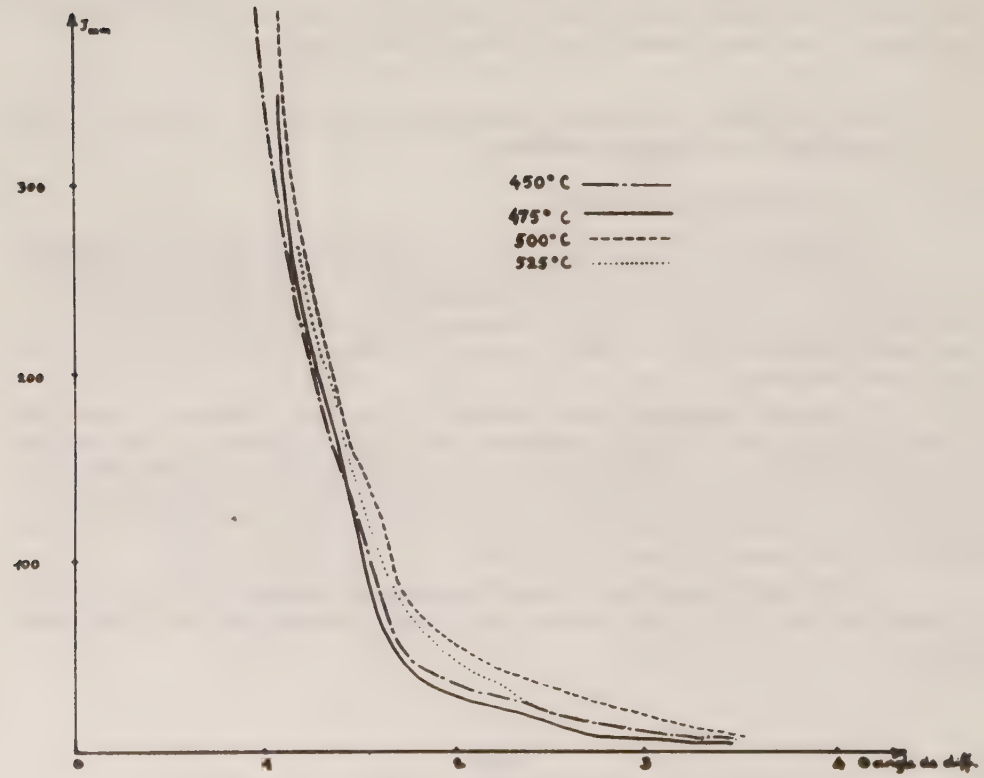


Figure 45 - Diffusion centrale 2ème série d'essais.

$$I = Nn^2 I_e e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R^2 \varepsilon^2} \qquad (4,1)$$

I_e = intensité diffusée aux faibles angles par un seul électron

N = nombre de particules

n = nombre d'électrons contenus dans chacune des particules

ε = angle de diffusion en radians

R = longueur qui caractérise la taille des particules.

Cette longueur répond à la définition suivante :

Nous attribuons au centre de chacun des atomes contenus dans une particule, un coefficient égal au nombre atomique. Le centre de gravité de cet assemblage de points est appelé O. R est alors la moyenne des carrés des distances de chaque atome au point O si l'on attribue un coefficient égal au nombre atomique à chacun des carrés des distances. On démontre que cette valeur R équivaut à ce que l'on appelle en mécanique le rayon de gyration .

L'équation (4.1) se transforme en :

$$\log I = \log Nn^2 I_e - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \log e \, R^2 \varepsilon^2 \qquad (4.1a)$$

En construisant la courbe log I en fonction de ε^2, et en prenant la tangente à $\varepsilon \longrightarrow 0$ on trouve que la pente de cette tangente s'exprime par :

$$\alpha = \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \log e \, R^2$$

d'où nous tirerons :

$$R = \sqrt{\frac{3\lambda^2}{4\pi^2} \frac{1}{\log e}} \sqrt{-\alpha} = 0,416 \sqrt{-\alpha} \qquad (4.2)$$

Pour un système peu dense composé de particules identiques, la courbe de distribution de l'intensité nous donnera donc une mesure approchée de l'étendue des particules réfléchissantes. Quand il s'agit d'un système hétérogène et dense, la courbe d'intensité s'écarte de l'exponentielle. C'est précisément le cas de nos courbes.

Si l'on applique quand même la formule (4.1a), on peut de telles courbes déduire plusieurs rayons de gyration qui, sous quelque réserve, peuvent être interprétés comme des valeurs moyennes autour desquelles se groupe la taille de plusieurs sortes de particules contenues dans l'échantillon. D'une manière générale, il faut pourtant admettre que plus le système devient dense, plus la courbe d'intensité s'écarte de l'exponentielle et plus devient difficile son interprétation. On a alors intérêt à utiliser le mode d'interprétation proposé par G. POROD.

G. POROD considère un système colloïdal de volume V composé d'une phase dispersée dans une matrice. La phase dispersée occupe la fraction de volume p, la matrice la fraction de volume (1 - p). Il définit ensuite une fonction d'occupation (f(r)) qui exprime la probabilité de trouver un point occupé dans le volume.

Afin de ne pas alourdir notre exposé nous traiterons en annexe II la définition de la fonction f(r).

POROD se sert de la fonction f(r) pour définir une autre fonction F(r) appelée fonction caractéristique et définie par :

$$f(r) = p + (1 - p)\, F(r)$$

$$F(0) = 1$$

$$F(r) \xrightarrow[r \to \infty]{} 0$$

Cette dernière fonction étant directement liée à l'intensité diffusée par l'expression :

$$I(s) = I_e(s)\, \rho^2 p(1 - p) \int_0^\infty F(r)\, \frac{\sin sr}{s\,r}\, 4\pi r^2\, dr$$

$$s = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

ρ = densité électronique

r = une distance qui se répète fréquemment dans un ensemble d'électrons.

Le développement mathématique menant à la formule (4.4) se trouve également en annexe.

Théoriquement, d'après l'expression (4.4) connaissant I(s) on peut déterminer la fonction caractéristique F(r). Toutefois, les renseignements que l'on peut tirer de cette fonction ne donneront pas directement une image de la structure (A. GUINIER et G. FOURNET (1955)) parce que F(r) dépend à la fois de la forme des particules et de leur arrangement mutuel. Néanmoins, F(r) peut nous fournir certaines données intéressantes. En effet, on démontre (voir annexe) que :

$$\left(\frac{dF(r)}{dr}\right)_{r=0} = -\frac{1}{4p\,(1 - p)} \cdot \frac{S}{V}$$

$\frac{S}{V} = S_{sp}$ = surface spécifique, c'est-à-dire la surface par unité de volume de l'échantillon.

Autrement dit, la signification physique de la fonction caractéristique est que la pente de la courbe à r = 0 est une fonction de la surface spécifique de l'échantillon.

De ce qui vient d'être exposé, nous pouvons conclure que connaissant la distribution de l'intensité diffusée, nous pouvons calculer F(r) et par suite S et S_{sp}.

Malheureusement, en pratique le problème n'est pas si simple parce que l'on ne connaîtra jamais la courbe i(θ) à toutes les valeurs de θ, notamment pas lorsque θ s'approche de 0. On démontre que,

$$S_{sp} \simeq \frac{s^4 I(s)}{2\pi \rho^2 I_e(s)} \qquad (4.6)$$

(voir l'annexe pour le développement mathématique). La formule (4.6.) est valable pour des valeurs de s pas trop grandes, mais suffisamment éloignées du faisceau direct pour que $s^4 I(s)$ soit une constante. Donc la surface peut être déterminée par des mesures d'intensité aux faibles valeurs de s.

La courbe d'intensité expérimentale est influencée par la géométrie du montage, dont un des facteurs les plus importants est la hauteur du faisceau incident. Plusieurs auteurs ont démontré qu'en cas d'un faisceau incident de grande hauteur par rapport à la largeur, il faut utiliser $s^3 I(s)$ à la place de $s^4 I(s)$. Nous nous sommes servis d'un faisceau de grande hauteur afin d'éviter des corrections particulièrement compliquées (V. LUZZATI (1958)).

$\int_o^\infty F(r)dr$ a la dimension d'une longueur que nous appellerons "distance de l'hétérogénéité" d'après O. KRATKY et G. POROD. Elle se détermine par :

$$l = \pi \frac{\int_o^\infty s\, I(s)\, ds}{\int_o^\infty s^2 I(s)\, ds} \qquad (4.7)$$

La marche à suivre pour exploiter la diffusion centrale sera donc la suivante :

1/ Enregistrer la courbe d'intensité dans les meilleures conditions expérimentales possibles, faire la différence entre l'intensité avec échantillon et sans échantillon afin d'éliminer la diffusion propre de l'appareillage, appliquer ensuite les corrections d'usage (absorption, facteur de polarisation).

2/ Vérifier laquelle des deux relations suivantes :

$$s^4 I(s) = \text{constante}$$

$$s^3 I(s) = \text{constante}$$

il faut employer :

3/ Calculer l_c, S_{gp} etc...

4.3.2. Résultats expérimentaux

Mode opératoire

Nous avons enregistré la diffusion aux faibles angles simultanément sur film et avec un compteur de GEIGER, en utilisant l'appareillage sous vide décrit dans le chapitre II.

Rayonnement CoK_α monochromatisé par réflexion sur une lame de quartz courbée, R = 1100 mm.

Epaisseurs d'échantillons :

1ère série d'essais : 150 mg/175 mm²

2ème série d'essais : 50 mg/175 mm²

La poudre était maintenue entre deux feuilles de mica. Vitesse de rotation du goniomètre : 1°/min.

Toutes les courbes d'intensité enregistrées ont été recalculées avec le faisceau direct d'intensité constante comme référence. Le faisceau direct était enregistré après passage à travers 6 feuilles d'Aluminium d'épaisseur

de 0,09 mm. Afin d'obtenir des courbes strictement reproductibles, il a fallu laisser chauffer l'appareillage pendant 4 à 5 heures (le moteur d'entraînement du goniomètre tournait pendant que le goniomètre restait débrayé) avant de procéder à l'enregistrement, sinon la vitesse du balayage du compteur n'était pas parfaitement constante.

Résultats numériques

Les deux tableaux suivants résument les calculs :

Tableau XVIII

Surfaces spécifiques et dimensions des domaines d'hétérogénéité
première série d'essais

Poudre	Temp. de formation	R_1	R_2	L_c	S_{sp}
2	450° C	24 Å	9 -	7 Å	150 m²/g
3	475° -	26 -	8 -	5 -	390 -
4	500° -	24 -	12 -	9 -	350 -
5	525° -	30 -	-	10 -	360 -

Tableau XIX

Surfaces spécifiques et dimensions des domaines d'hétérogénéité
deuxième série d'essais.

Poudre	Temp. de formation	R_1	R_2	L_c	S_{sp}
2221	450° C	28 Å	14 Å	10 Å	92 m²/g
2190	475° -	31 -	14 -	11 -	315 -
2194	500° -	28 -	14 -	10 -	350 -
2235	525° -	31 -	16 -	12 -	360 -

Graphite sphéroïdal extrait d'une fonte :

La figure 46 montre la diffusion centrale des sphérules du graphite extraites d'une fonte par voie électrolytique que nous avons déjà examinées lors de l'étude qualitative par diffraction des rayons -X.

L'intensité diffusée par les sphérules est très faible par rapport à celle observée pour les carbones formés par décomposition de CO.

Nous avons constaté la présence du fer dans les sphérules par analyse qualitative par fluorescence -X. Une tentative de dosage de ce fer également par spectrométrie -X a échoué parce qu'il n'a pas été possible de fabriquer des étalons graphite - fer à une teneur suffisamment faible en fer. Nous ne pouvons donc que situer la teneur dans les sphérules de façon approximative, c'est-à-dire :

$$0 < \% \text{ Fe} < 2$$

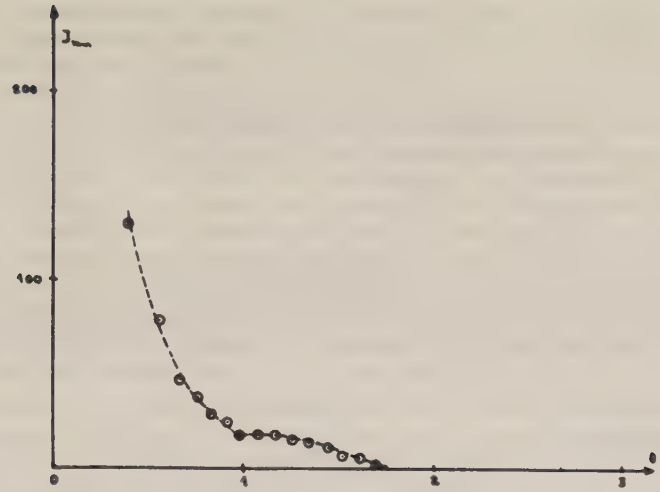


Figure 46 - Diffusion centrale des sphérules de graphite. Cette courbe est difficilement exploitable. On peut penser qu'elle est composée de deux types : une à pente raide près du faisceau direct et une autre à pente beaucoup plus faible, témoignant ainsi de la présence de deux types de particules à rayon de gyration très différents.

4.4. DISCUSSION ET CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Les deux séries d'essais fournissent des résultats numériques semblables. Nous constatons la présence de deux distances prédominantes au sein des particules, l'une est de l'ordre de 30 Å, l'autre de 10 à 15 Å.

Les surfaces spécifiques déterminées par la méthode de G. POROD sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par R.A. NORDSTRAND et M.F.L. JOHNSON (1954) dans le cas de catalyseurs en alumine. Par contre, elles sont beaucoup plus grandes que les surfaces indiquées habituellement pour les carbones prégraphitiques ou graphités (0,2 à 0,4 m^2/g) P.L. WALKER, C.R. KIMNEY et D.O. BANNBACK (1960) ou pour les noirs de carbone (5 à 10 m^2/g) L. KAHOVEK, G. POROD et M. RUCK (1933).

G. HENNIG (1960) a consacré un certain nombre de travaux à l'étude de ce que l'on appelle les composés d'adsorption superficielle que nous avons mentionnées au chapitre I. Il étudie la réactivité des surfaces de cristaux uniques de graphite avec l'oxygène pur, l'oxygène contenant du C_2 Cl_2 ou des mélanges CO/O_2. Après la réaction, les cristaux sont observés au microscope électronique. La réactivité est grande aux bords des cristaux mais pratiquement nulle sur la surface parallèle aux couches de carbone. Tous les cristaux examinés (cristaux naturels) appartenaient à un des deux groupes distincts, de réactivité chimique différente. La différence réside probablement dans le fait qu'un des deux groupes seulement présente des défauts du réseau cristallin introduits par le traitement thermique ou présents à l'origine, tandis que l'autre n'inclut que des cristaux très parfaits.

HENNIG a mesuré la surface active d'un cristal par une méthode microscopique qui consiste à mesurer le déplacement d'un "cran" (angl. step) à la surface du cristal au cours de l'oxydation. La distance intératomique

moyenne du graphite permet d'évaluer le nombre approximatif d'atomes qui ont été enlevés par l'oxydation. Connaissant le changement de poids du cristal, on peut calculer l'étendue de la surface attaquée par l'oxydation. On trouve 3×10^{-7} à 10^{-6} atomes actifs de surface par atome de carbone. Ce chiffre correspond au nombre d'atomes aux bords des couches de carbone déterminée approximativement par l'épaisseur du cristal et de sa circonférence. En essayant de rapprocher nos mesures de surfaces spécifiques ainsi que les mesures de la taille des particules aux résultats obtenus par HENNIG, nous trouverons pour un carbone contenant ~10 % de fer une surface spécifique de $\sim 2 \times 10^2$ m^2/g pour une étendue des domaines d'hétérogénéité de l'ordre de 20 Å. Ceci correspondrait à 4×10^{-4} atomes actifs/atome de carbone. Il semble, que nos poudres de carbone soient plus réactives ou qu'elles aient une surface active plus grande que les cristaux uniques étudiés par HENNIG.

Les sphérules de graphite extraites d'une fonte contiennent du fer en très faible quantité.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail a eu pour but d'étudier la structure cristalline des carbones formés en présence du fer sous différents aspects : fer liquide dans la formation du graphite "Kish", liquide ou solide dans la formation des sphérules du graphite dans la fonte dite à graphite sphéroïdal, solide et finement dispersé dans la décomposition de l'oxyde de carbone sur un "lit" de nitrure de fer.

Bien que différents, en principe, ces trois modes de formation du carbone mènent tous à la formation de graphite bien cristallisé à des températures plus basses que celles connues de la graphitation par pyrolyse de matières organiques.

Dans le cas du graphite "Kish", on peut penser que des germes de fer γ provoquent le dépôt de carbone. En effet, dans les diagrammes -X de lamelles "Kish" nous avons constaté la présence d'une réflexion du plan (111) du fer γ au voisinage des plans (100) et (101) du graphite. Il y a en outre formation de cémentite sur ces plans.

Les sphérules de graphite formées par recuit à 930°C d'une fonte perlitique sont parfaitement bien cristallisées. Elles contiennent du fer réparti de façon homogène.

Le carbone formé par décomposition de l'oxyde du carbone à 450° - 600°C sur un "lit" de nitrure de fer n'est que partiellement graphité. Porté à haute température il ne graphitise que si le fer reste en présence. Les surfaces spécifiques mesurées par la méthode de la diffusion aux faibles angles sont de l'ordre de 300 m^2/g, ce qui correspond à une très faible étendue des cristallites. Nous relevons des distances d'hétérogénéité de l'ordre de 20 Å.

Nous constatons une évolution dans les domaines d'hétérogénéité avec la température de formation : A température très basse les domaines sont petits et le degré de graphitation faible.

A haute température les plans de carbone s'élargissent, le fer émigre vers l'extérieur des plans (0001) et les distances d'hétérogénéité augmentent.

Enfin dans le graphite "Kish" les cristaux sont parfaits mais toujours très petits. Ils se brisent facilement en plus petits fragments qui, d'une manière générale, contiennent du fer sous forme de carbone précipité sur les plans de prisme et de pyramide, c'est-à-dire aux bords des plans de carbone. Il faut donc conclure que le fer, probablement à cause de son pourcentage d élevé, bloque les électrons π mobiles aux abords des couches de carbone. Le blocage entraine le recouvrement des demi-bandes d'énergie et à la suite de cela provoque l'empilement correct des plans de carbone le long de l'axe c. Le fer est éliminé progressivement lors de la croissance perpendiculaire à l'axe c.

ANNEXE I

THÉORIE DE DIFFRACTION DES CRISTAUX DE GRAPHITE PARTIELLEMENT ORDONNÉS

Considérons un cristal irradié par un faisceau de rayon -X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ. La direction du faisceau incident est définie par un vecteur unitaire $\vec{S}_o$. Nous calculons l'intensité diffusée dans une direction définie par un vecteur unitaire $\vec{S}$.

Nous supposons que le cristal est composé de couches de graphite parfaites et nous choisissons un noeud du réseau cristallin comme origine O. La maille est définie par les vecteurs de translation $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ dans une couche d'atomes de carbone et par le vecteur $\vec{a}_3$ normal aux plans de carbone. Les nées des atomes de carbone sont (00) et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$. La position de l'atome dans la maille m_1 m_2 de la couche m est donnée par l'extrémité du vecteur $\vec{R}^k_m$.

$$\vec{R}^k_m = [m_1 + X(m_3)]\ \vec{\alpha}_1 + [m_2 + Y(m_3)]\ \vec{\alpha}_2 + [m_3 + Z(m_3)]\ \vec{\alpha}_3 + \vec{r}_k$$

$\vec{r}_k$ exprime les coordonnées de l'atome k.

$X(m_3)$ et $Y(m_3)$ rendent compte des déplacements parallèles aux couches de carbone, $Z(m_3)$ rend compte des variations dans la distance réticulaire entre les plans de carbone.

L'intensité en unités électroniques d'une cellule diffractante est donnée par :

$$I_{eu} = \sum_{kk'} \sum_{m_1 m_1'} \sum_{m_2 m_2'} \sum_{m_3 m_3'} f_k\, f_{k'}\, \exp\left[2\pi i\, \frac{S - S_o}{\lambda}\, (\vec{R}^k_m - \vec{R}^{k'}_{m'})\right] \qquad (A_2, 1)$$

f étant le facteur atomique de diffusion

Nous posons :

$$\Psi^2 = \sum_{kk'} \sum_{m_1 m_1'} \sum_{m_2 m_2'} = F^2\, \frac{\sin^2\frac{\pi}{\lambda}(\vec{S} - \vec{S}_o)N_1\vec{\alpha}_1 \;.\; \sin^2\frac{\pi}{\lambda}(\vec{S} - \vec{S}_o)N_2\vec{\alpha}_2}{\sin^2\frac{\pi}{\lambda}(\vec{S} - \vec{S}_o)\vec{\alpha}_1 \;.\; \sin^2\frac{\pi}{\lambda}(\vec{S} - \vec{S}_o)\vec{\alpha}_2} \qquad (A_2, 2)$$

N_1 et N_2 étant le nombre de mailles dans les directions a_1 et a_2 et :

$$F^2 = 4\, f^2 \cos^2 \pi\left(\frac{2}{3}\, h + \frac{1}{3}\, k\right)$$

Introduisons les vecteurs du réseau réciproque $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$.

Nous aurons :

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$$

$h_1 h_2 h_3$ étant les coordonnées du vecteur $\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda}$ dans l'espace réciproque.

Supposons N_3 le nombre de couches dans une cellule, l'intensité diffusée s'exprime par :

$$I_{eu} = \Psi^2 \sum m_3 m_{3'} \exp [2\pi i \{ [X(m) - X(m_{3'})] h_1 + [Y(m_3) - Y(m_{3'})] h_2 + [Z(m_3) - Z(m_{3'})] h_3 + (m_3 - m_{3'}) h_3 \}] \qquad (A_1 3)$$

Mettons :

$$n = m_3 - m_{3'}$$
$$X_n = X(m_3) - X(m_{3'})$$
$$Y_n = Y(m_3) - Y(m_{3'})$$
$$Z_n = Z(m_3) - Z(m_{3'})$$

Ainsi, nous pouvons remplacer la double somme de l'équation $(A_1 3)$ par une somme simple :

$$I_{eu} = N_3 \Psi^2 \sum_{-(N_3-1)}^{+(N_3-1)} \left(1 - \frac{|n|}{N_3}\right) \langle \exp [2\pi i (X_n h_1 + Y_n h_2 + Z_n h_3)] \rangle \exp [2\pi i n h_3] \quad (A_1, 4)$$

Cette somme représente la modulation dans les batonnets hk de l'espace réciproque ($h_1 = h$; $h_2 = k$).

Le déplacement Xn d'une couche par rapport à son $n^{ième}$ voisin est composé de déplacements de toutes les couches intermédiaires :

$$Xn = X_1 (0,1) + X_1 (1,2) + X_1 (2,3) + \ldots\ldots X_1 (n-1, n)$$

Nous avons donc :

$$\langle \exp [2\pi i X_n h_1] \rangle = \langle \prod_{k=1}^{n} \exp [2\pi i X_1 (k) h_1] \rangle$$

Si l'ordre dans une paire de couches est indépendant des autres couches la moyenne du produit est le produit des moyenne.

Donc :

$$\langle \exp [2\pi i (X_n h_1 + Y_n h_2 + Z_n h_3)] \rangle = \langle \exp [2\pi i (X_1 h_1 + Y_1 h_2 + Z_1 h_3)] \rangle^{|n|}$$

Nous interpréterons $(A_1 4)$ à l'aide d'une fonction de probabilité $P(X_n, Y_n, Z_n)$ exprimant le déplacement d'une couche par rapport à son $n^{ième}$ voisin X_n, Y_n, Z_n.

Normalisons la fonction en mettant :

$$\iiint_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} P(X_n Y_n Z_n)\, dX_n dY_n dZ_n = 1$$

Nous pouvons représenter la fonction P (X_n, Y_n, Z_n) par une série de FOURIER :

$$P(X_n Y_n Z_n) = \sum_h \sum_k \sum_l C_n(hkl) \exp[-2\pi i(hX_n + kY_n + lZ_n)] \qquad (A_1 6)$$

Les coefficients $C_n(hkl)$ sont :

$$C_n(hk) = \iiint_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} P(X_n Y_n Z_n) \exp[2\pi i(hX_n + ky_n + lZ_n)] dX_n dY_n dZ_n \qquad (A_1 7)$$

En principe, on peut déduire les coefficients de l'équation $(A_1 6)$ expérimentalement et ensuite calculer la fonction P (X_n, Y_n, Z_n). On peut supposer qu'il y a deux sortes de relations entre proches voisins dans un carbone partiellement graphité. Si deux plans juxtaposés sont ordonnés, X_1 et Y_1 prennent des valeurs correspondant à la structure du graphite et $Z_1 = 0$.

Si par contre les deux plans sont désordonnés Z_1 a une valeur définie et X_1 et Y_1 des valeurs quelconques. Les coefficients Cn $(00l)$ ne dépendent pas des translations X_n Y_n. Ils reçoivent des contributions de toutes les couches. Les coefficients $C_n(hkl)$ ne reçoivent que des contributions des couches ayant les valeurs X_n, Y_n ordonnées et pour celles-là $Z = 0$. Donc, $C_n(hkl)$ est indépendant de l pour h et k différent de zéro.

Nous pouvons considérer deux probabilités projectées qui présentent un grand intérêt :

$$P'(Z_n) = \iint_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} P(X_n Y_n Z_n) dX_n dY_n = \sum C_n(00l) \exp[-2\pi i l Z_1] \qquad (A_1 8)$$

et :

$$P'(X_n Y_n) = \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} P(X_n Y_n Z_n) dZ = \sum_k \sum_k C_n(hk0) \exp[2\pi i(hX_n kY_n)] \qquad (A_1 9)$$

Les expressions $(A_1 6)$, $(A_1 7)$ et $(A_1 8)$ sont les expressions générales qu'il serait interessant de pouvoir calculer parce qu'elles donneront directement l'emplacement des atomes dans la maille. Or, elles ne sont guère utilisables dans le cas du carbone partiellement graphité parce qu'on ne dispose pas de réflexions d'un ordre suffisant pour localiser avec précision les maxima de la fonction de probabilité.

Les diagrammes -X d'un carbone partiellement graphité présente en général deux sortes de réflexions :

1/ Des réflexions nettes d'indices (001) pour lesquelles on a :

$$I_{eu} = N_3 \Psi^2 \sum_{-(N_3-1)}^{+(N_3-1)} \left(1 - \frac{|n|}{N}\right) \langle \exp[2\pi i l Z_n] \rangle \exp[2\pi i n h_3] \qquad (A_1 10)$$

2/ Des réflexions diffuses aux indices (hk).

Comme nos diagrammes ne comportent que la première sorte de réflexions, nous nous limiterons à l'équation $(A_1 10)$.

Avant le début de la graphitation on détermine l'épaisseur L_c des cristallites parallèle à l'axe c par la largeur des réflexions aux indices (002) et (004) et on obtient des valeurs sensiblement identiques des deux raies (HOUSKA et WARREN).

Il n'en est pas de même lorsque la graphitation a débuté, parce qu à ce moment il y a une superposition de distances réticulaires relatives aux plans de carbone bien empilés et mal empilés. On a donc un élargissement des réflexions (002) et (004) dû à la fois, à la petite taille des particules, et à la distorsion. Si l'on ne tient pas compte de cet effet dans les calculs de taille des particules, on obtient des valeurs différentes selon l'ordre de la réflexion utilisée.

($A_1 10$) peut être simplifiée :

$$I_{eu} = N_3 \Psi^2 \sum_{-(N_3-1)}^{+(N_3-1)} \left(1 - \frac{|n|}{N}\right) \langle \exp\,[2\pi i h_3 Z_1] \rangle^{|n|} \exp[2\pi i n h_3]$$

pour Z_1 petit on peut appliquer la simplification suivante :

$$\langle \exp\,[ix] \rangle = 1 + i\langle x \rangle - \frac{1}{2}\langle x^2 \rangle = \left(1 - \frac{1}{2}\langle x^2 \rangle\right)(1 + i\langle x \rangle) = \exp\left[-\frac{1}{2}\langle x^2 \rangle\right] \exp\,[i\langle x \rangle]$$

On peut donc représenter les réflexions (001) par la série de FOURIER :

$$I_{eu}(00l) = N_3 \Psi^2 \sum_{-(N_3-1)}^{+(N_3-1)} A_n(l) \cos\,[2\pi n (1 + \langle Z_1 \rangle h_3)] \qquad (A_1, 11)$$

ou :

$$A_n(l) = A_n^p \exp\,[-2\pi^2 l^2 |n| \langle Z_1^2 \rangle]$$

$$A_n^p = 1 - \frac{|n|}{N_3}$$

La série ($A_1 11$) aura des maxima aux valeurs entières de

$$(1 + \langle Z_1 \rangle)\, h_3$$

Ceci a déjà été démontré par MERING

On peut déterminer les coefficients $A_n(l)$ à partir des réflexions ($000l$).

Si le diagramme comporte plusieurs réflexions ($000l$), on peut séparer la partie distorsion et la partie taille des particules en traçant :

$$l_n\, A_n(l) = l_n\, A_n^p - 2\pi^2 n \langle Z_1^2 \rangle l^2 \qquad (A_1 12)$$

La fonction $l_n\, A_n(l)$ en fonction de l^2 pour différentes valeurs de l'harmonique n donnerait les coefficients de taille A_n ainsi que $\langle Z_1^2 \rangle$.

En procédant comme HOUSKA et WARREN, J. MAIRE et J. MERING se sont aperçus que les points correspondant aux trois premières réflexions ($000l$) ($l = 2$, $l = 4$, $l = 6$) ne sont pas situés sur une droite. Ils attribuent ce phénomène au fait que les pieds des réflexions ne sont pas connus avec suffisamment de précision loin du "pic". Afin de vérifier cette hypothèse ils proposent le calcul suivant :

De l'expression :

$$A_n(l) = A_n^b \exp\left(-\rho\, |n| \frac{l^2}{4}\right) \text{ où } \rho \qquad (A_1 12 \text{ bis})$$

ils déduisent que :

$$\frac{1}{3}[\ln A_n(4) - \ln A_n(2)] = -\rho|n|$$

$$\frac{1}{8}[\ln A_n(6) - \ln A_n(2)] = -\rho|n|$$

ρ est le paramètre de désordre ($= 8\pi^2 < Z_1^2 >$)

Ces formules n'étant valables que pour les valeurs normalisées des coefficients $A_n(l)$. Une erreur ajouterait un terme constant au deuxième terme, la pente de la droite resterait donc la même, mais la droite ne passerait pas par l'origine. C'est effectivement ce qui se passe lorsqu'on trace les courbes $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ de la différence entre les logarithmes des coefficients $A_n(l)$ en fonction de $|n|$. Ces considérations amènent MAIRE et MERING à utiliser la formule (1,3) pour calculer le paramètre de désordre ρ qui ensuite donnera l'épaisseur des paquets de couches de carbone $\bar{N}$ à l'aide de la formule (A_1 12 bis).

ANNEXE II

THÉORIE DE LA DIFFUSION CENTRALE

A - DEFINITION DE LA FONCTION CARACTERISTIQUE

G. POROD considère un système colloïdal de volume V composé d'une phase dispersée dans une matrice. La phase dispersée occupe la fraction de volume p, la matrice la fraction de volume 1 - p.

Il définit ensuite une fonction d'occupation f(r) qui exprime la probabilité de trouver un point occupé dans le volume V. La définition de cette fonction est basée sur le raisonnement suivant :

En ne prenant en considération que les différences dans les densités électroniques des deux phases, on peut supposer qu'un certain nombre de points dans la phase dispersée soient occupés, tandis que la matrice demeure inoccupée. Afin de déterminer la différence entre les densités électroniques, il suffirait de compter les distances entre points occupés dans la phase dispersée.

Si l'on part d'un point occupé, la probabilité pour qu'un autre point de la même phase soit également occupé dépendrait de la distance r du premier point, donc d'une fonction f(r). Au voisinage immédiat d'un point occupé f(r) sera pratiquement égale à 1, parce que la probabilité de trouver un autre point occupé est d'autant plus grande que ce deuxième point est près d'un point déjà occupé. Loin d'un point occupé, la probabilité deviendra p. Ainsi la fonction d'occupation f(r) ne diffère de p que dans un domaine très restreint. G. POROD la remplace par une autre fonction F(r) appelée fonction caractéristique et définie par :

$$f(r) = p + (1 - p)\, F(r)$$

$$F(0) = 1$$

$$F(r) \xrightarrow[r \to \infty]{} 0 \qquad (A_2, 1)$$

Le nombre possible de distances entre électrons dans un élément de volume dV et électrons dans un autre élément de volume dV_1 s'exprime par :

$$d V_1\, dV_2\, p\, f(r_{12})\, \rho^2 \qquad (A_2, 2)$$

r_{12} = distance entre les deux éléments de volume

ρ = densité électronique définit par :

$$\rho = N_A \frac{dZ}{M}$$

N_A = nombre d'Avogadro

Z = nombre d'électrons dans une molécule

M = poids moléculaire

d = densité de la matière

D'après P. DEBYE (1915), l'intensité des rayons X diffusée par un ensemble d'électrons répartis dans tout l'espace et dans lequel une même distance r se répète fréquemment, s'exprime par :

$$i = i_1 \sum_k n_k \frac{\sin s r_k}{s r_k} \qquad (A_2,4)$$

i étant l'intensité diffusée par un seul électron et n_k le nombre de distances r_k ;

$$s = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

λ étant la longueur d'onde du rayonnement incident et θ l'angle de diffusion.

En combinant les équations $(A_2,2)$ et $(A_2,3)$, on trouve :

$$I = i_1 \rho^2 p \int_V \int_V d V_1 \, d V_2 \, f(r_{12}) \frac{\sin s r_{12}}{s r_{12}} \qquad (A_2,4)$$

ou bien :

$$i = i_1 \rho^2 \left[p \int_V \int_V d V_1 \, d V_2 \frac{\sin s r_{12}}{s r_{12}} + p (1 - p) \int_V \int_V d V_1 \, d V_2 \, F(r_{12}) \frac{\sin s r_{12}}{s r} \right] (A_2,5)$$

A B

Le terme A exprime la diffusion des rayons X de l'ensemble du volume diffractant. Il ne sera différent de zéro qu'à de très faibles angles de diffusion, trop faibles pour être observables. Nous pouvons donc négliger A. Il ne restera que le terme B pour exprimer la diffusion que nous enregistrerons, et nous aurons :

$$i = i_1 \rho^2 p (1 - p) \int_V \int_V d V_1 \, d V_2 \, F(r_{12}) \frac{\sin s r_{12}}{s r_{12}} \qquad (A_2,6)$$

Cette expression démontre que l'intensité diffusée dépend directement de la fonction caractéristique F(r).

En intégrant sur un volume limité entre deux sphères de rayon r + dr et r, et en remplaçant i (l'intensité diffusée par un seul électron) par I(s) : intensité diffusée par l'ensemble des electrons, nous obtiendrons :

$$I(s) = I_e(s) \rho^2 p (1 - p) \int_0^\infty F(r) \frac{\sin s r}{s r} 4\pi r^2 dr \qquad (A_2,7)$$

F(r) et $\frac{I(s)}{I_e(s)}$ sont liées par une transformation de FOURIER.

$$r\,F(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty s\,\frac{\frac{I(s)}{I_e(s)}}{4\pi\,\rho^2 p\,(1-p)}\,\sin sr\,ds \qquad (A_2,8)$$

B - RELATION ENTRE FONCTION CARACTERISTIQUE ET SURFACE DU VOLUME DIFFRACTANT

Théoriquement, d'après l'expression ($A_2$7) connaissant I(s) on peut déterminer la fonction caractéristique F(r). Toutefois, les renseignements que l'on peut tirer de cette fonction ne donneront pas directement une image de la structure (A. GUINIER et G. FOURNET (1955) parce que F(r) dépend à la fois de la forme des particules et de leur arrangement mutuel. Néanmoins, F(r) peut nous fournir certaines données intéressantes.

Reconsidérons l'expression :

$$f(r) = p + (1-p)\,F(r) \qquad (A_2,1)$$

que nous mettrons sous la forme :

$$F(r) = \frac{f(r)-p}{1-p}$$

En dérivant :

$$\left(\frac{d\,F(r)}{dr}\right)_{r=0} = \frac{1}{1-p}\left(\frac{d\,f(r)}{dr}\right)_{r=0} \qquad (A_2,9)$$

$\frac{df(r)}{dr}$ s'exprime, comme nous allons voir, par la surface totale dans la matière diffractante.

En effet, rappelons que la phase dispersée occupe le volume $V_1 = V_p$, V_1 étant également le nombre de points occupés de cette phase. Imaginons (d'après G. POROD) une sphère de rayons r autour de chaque point occupé. $V_1\,4\pi\,r^2$ exprimera le nombre de distance r possibles. La fonction f(r) (fonction d'occupation) sera égale au nombre de points favorables/nombre de points possibles. Une sphère ne peut contenir des points favorables que si son centre se trouve à une distance $t \geq r$ de la face limité de la phase. Si r n'est pas trop grand on peut supposer que la surface limite S_0 est un plan et la partie de la sphère b (voir figure 47) en dehors de la phase I se calculera comme une calotte sphérique dont la surface =

$$2\pi r\,(r-t)$$

Le nombre de points non favorables sera donc donné par :

$$S\,2\pi\,r\int_0^r dt\,(r-t) = S\,\pi\,r^3 \qquad (A_2,10)$$

S étant la surface totale de la matrice contenue dans le volume V.

Nous pouvons alors écrire :

$$f(r) = 1 - \frac{S\,2\,\pi\,r\int_0^r dt\,(r-t)}{V_1\,4\,\pi\,r^2} = 1 - \frac{S}{4V_1}\,r \qquad (A_2,11)$$

d'où :

$$\frac{d\,f(r)}{dr} = -\frac{S}{4\,V_1}$$

Introduisons :

$$V_1 = p\,V$$

et nous aurons :

$$\frac{df(r)}{dr} = -\frac{1}{4}\cdot\frac{S}{pV}$$

d'où :

$$\frac{dF(r)}{dr} = -\frac{1}{4\,p\,(1-p)}\,\frac{S}{V} \qquad (A_2,12)$$

$\frac{S}{V} = S_{sp}$ = surface spécifique, c'est-à-dire la surface par unité de volume de l'échantillon.

Autrement dit, la signification physique de la fonction caractéristique est que la pente de la courbe à r = 0 est une fonction de la surface spécifique de l'échantillon.

De ce qui vient d'être exposé, nous pouvons conclure que connaissant la distribution de l'intensité diffusée, nous pouvons calculer F(r) et par suite S et S_{sp}.

Par inversion de FOURIER nous aurons :

$$r\,F(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{s\,F^2(s)}{4\,\pi\,\rho^2\,p\,(1-p)}\,\sin sr\,ds$$

d'où

$$F(r) = \frac{1}{2\,\pi^2\,\rho^2\,p\,(1-p)}\int_0^\infty s^2\,F^2(s)\,\frac{\sin sr}{sr}\,ds \qquad (A_2,13)$$

Cette formule est strictement identique aux relations fonction caractéristique/rapport d'intensité établies par POROD pour une seule particule, et qui mènent à une expression simple reliant le rapport d'intensité à la surface Se de la particule :

$$F_e^2(s) = \frac{2\,\pi\,\rho^2 S}{S^4}$$

Etant donné que les formules sont analogues, qu'il s'agisse d'une seule particule ou d'un ensemble, nous pouvons écrire aussi dans ce dernier cas :

$$F^2(s) = \frac{2\,\pi\,\rho^2 S}{S^4} \qquad (A_2,15)$$

d'où

$$S = \frac{s^4 F^2(s)}{2\pi\ \rho^2} = \frac{s^4 I(s)}{2\pi\ \rho^2 Ie\,(s)}$$

et en introduisant : $S_{sp} = \frac{S}{V}$ (surface spécifique) on trouve :

$$S_{sp} = \frac{s^4 I(s)}{2\ \pi\ \rho^2\ I_e(s)\ V} \qquad (A_2, 16)$$

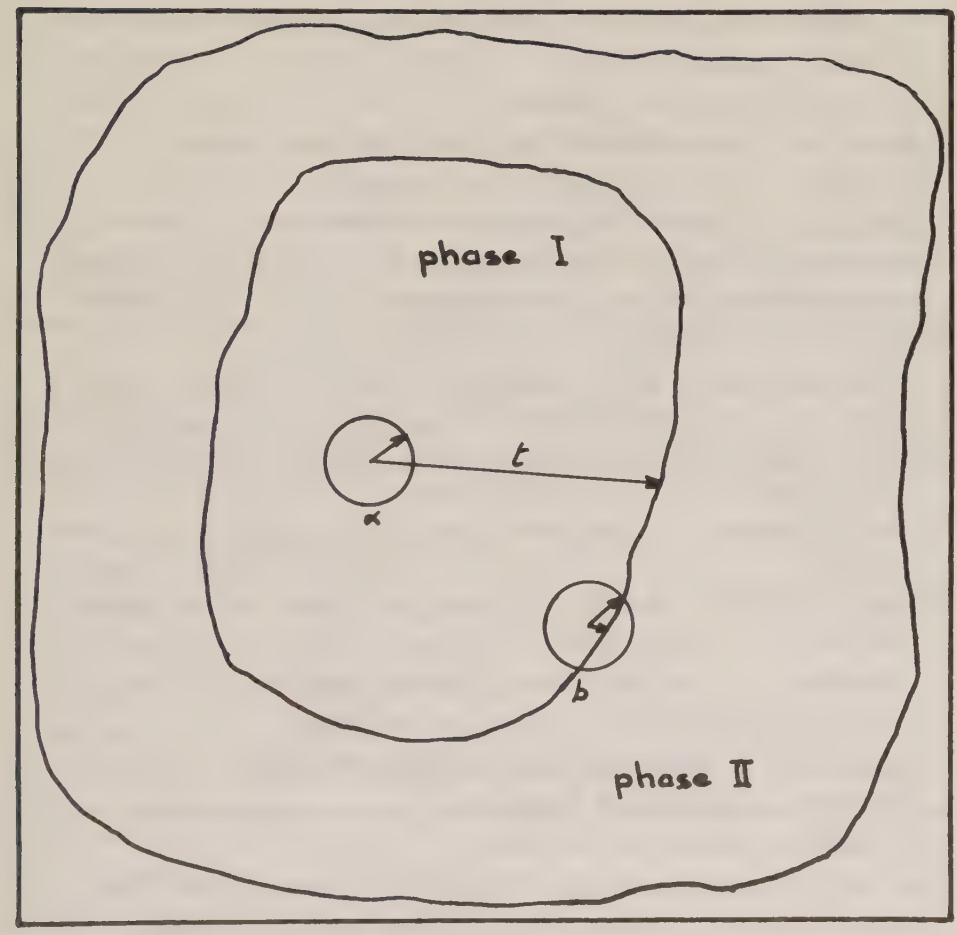


Figure 47 - Principe du calcul de la relation entre fonction d'occupation et surface.

BIBLIOGRAPHIE

O. BOUDOUARD - C.R. Acad. Sci. *128* 824 (1899).

W.H. BRAGG et W.L. BRAGG - Proc. Roy Soc. (A) *139* 277 (1913-14).

P. DEBYE - Physik *46* 809 (1915).

A.W. HULL - Phys. Rev. *10* 661 (1917)

P. DEBYE et P. SCHERRER - Phys. Zeitscrift *18* 291 (1917)

J.D. BERNAL - Proc. Roy. Soc. (A) *106* 749 (1924).

O. HASSEL et H. MARK - Z. Phys. *25* 317 (1924)

C. MAUGUIN - J. Physique *6* 38 (1925); Bull. Soc. Fr. Min. *48* 32 (1926).

S. KONOBEJEWSKI - Z. Kryst. *72* 381 (1929)

KASSEL - J. Am. Chem. Soc. *55* 1351 (1933)

W.S. WESSELOWSKI et K.W. WASSELIEW - Z. Kryst. *89* 494 (1934)

O. RUFF et O. BRETTSCHNEIDER - Z. anorg. u. allg. Chem. *217* 1 (1934)

BRASS et CLAR - Ber. deutsche chemiche Gesellschaft *65* 1660 et *69* 1977 (1936-1937).

ZINCKE et PONGRATZ - Ber. deu. chem. Gesellschaft *69* 1951 et *70* 214 (1937).

THOMAS, EGLOFF et MORELL - J. Ind. Eng. Chem. *29* 1260 (1937).

U. HOFFMANN - Ergebnisse ex. Naturw. *18* 229 (1939).

H. LIPSON et N. J. PETCH - Journ. Iron and Steel Inst. *142* (1940).

D. LAIDLER et A. TAYLOR - Nature *146* 130 (1940).

W. RUDORFF - Z. anorg. u. allg. Chem. *245* 383 (1940).

C. PALACHE - Am. Min. *26* 709 (1941).

B.E. WARREN - Phys. Rev. *59* (1941).

THACKER, FOLKINS et MILLER - J. Ind. Eng. Chem. *33* 584 (1941).

H. LIPSON et A.R. STOKES - Proc. Roy Soc. (A) *181* 101 (1942).

J. BISCOE et B.E. WARREN - Journ. Appl. Phys. *13* 364 (1942).

D.P. RILEY - Brit. Coal-utilization Research Ass. Conf. , London (1944)

W.G. PALMER - Valency, Classical and Modern - Cambridge University Pess (1946).

G. RUESS - S.B. Akad. Wiss. Wien. abt. IIb. *155* 381; Structure Reports *10* 108 (1946).

W.L. BRAGG - J. Sci. Inst. *24* 27 (1947).

W. et G. RUDORFF - Z. Anorg. u. allg. Chem. *253* 281 (1947).

K.H. JACK - Proc. Roy.Soc. A *195* 41 (1948).

D.E. PALM et K. WADSWORT - Nature *162* 925 (1948).

A.R. STOKES - Proc. Phys. Soc. (London) *61* 382 (1948).

J. HOERNI et J. WEIGLE - Nature *164* 1088 (1949).

L. PAULING - J. Chim. Phys. *46* 276 (1949).

J. JAGODZINSKI - Acta Cryst. *2* 298 (1949).

G.E. BACON - Acta Cryst. *3* 320 (1950).

O. BECK - Advances in Catalysis *2* 151 (1950).

L. PAULING et J.L. LUKESH - Am. Min. *35* 125 (1950).

J. HOERNI - Helv. Phys. Acta. *23* 587 (1950).

J.L. LUKESH - J. Chem. Phys. *19* 1203 (1951).

L. KAHOVEK, G. POROD et H. RUCK - Pittsburgh Conf. X -ray and Electron Diff. n° 4 (1957).

GRISDALE, PFISTER et van ROOSBROECK - Bell System Tech J. *30* 171 (1951)

R. FRANKLIN - Acta. Cryst. *4* 253 (1951).

R. FRANKLIN - Proc. Roy Soc. (A) *209* 196 (1951).

W.S. OWEN et B.G. STREET - J. Iron and Steel Inst. *167* 113 (1951).

S. MROZOWSKY - Phys. Rev. *85* 69 (1952).

G. POROD - Kolloid Zeitschrift *124* 83 (1951).

G. POROD - Kolloid Zeitschrift *125* 51 (1951).

J.E. REHDER - Am. Foundryman *87* (1952).

R.C. CROFT - Nature *172* 725 (1953).

A. GUINIER - Phys. Rev. *91* 239 (1953).

J. KEHRER et H. LEIDHEISER - J. Phys. Chem. *58* 550 (1954).

W. DEUCHLER - Giesserei Techn. Wissenschaften Beihefte *14* 147 (1954).

R.A. von NORDSTRAND et MEL. JOHNSON - Pittsburgh Conf. X-ray and Electron-diff. n° 23 (1954).

H.T. PINNICK - Phys. Rev. *94* 319 (1954).

J. BLIN - Thèse Univ. Paris (1954).

H. HILLERT et Y. LINDBLOM - J. Iron and Steel Inst. *176* 338 (1954).

C.R. HOUSKA et B.E. WARREN - Journ. Appl. Phys. *25* 1503 (1954).

H.P. KLUG et L.E. ALEXANDER - X-ray. Diffraction Procedures Chapman and Hall, London (1954).

A. HULTGREN, Y. LINDBLOM et E. RUDBERG - J. Iron and Steel Inst. *176* 351 (1954).

G. SHIMAOKA - Nippon Kinzoku Gakkai *19* 229 (1955).

A. GUINIER et M. LAMBERT - C.R. Acad. Sci. *241* 1057 (1955).

A. GUINIER et G. FOURNET - Small-angle Scattering of X-ray. (John WILEY and Son New-York) (1955).

H. MORROGH - Research Reports n° 408 *655* (1955).

M. Mc D. BAKER et G. J. JENKINS - Advances in Cat. Vol. *7* 1 (1955).

J. TAYLOR - J. Iron and Steel Inst. Sept. *1* (1156).

J.H. COWLEY et J.A. IBERS - Acta. Cryst. *9* 421 (1956).

A. GUINIER - Théorie et Technique de la Radiocristallographie, DUNOD, Paris (1956).

E. FEIL - Gieserei *43* 315 (1956).

G.R. HENNIG - Proc. of the first and sec. Conferences on Carbon. University of Buffalo p. 103 (1956).

G.R. HENNIG, B. SMALLER - Proc. of the first and sec. Conferences on Carbon. University of Buffalo p. 113 (1956).

E.A. KMETKO - Proc. of the first and sec. Conferences on Carbon. University of Buffalo p. 21 (1956).

J. MAIRE et J. MERING - Industrial Carbon and Graphite, Soc. of Chem. Ind. London (1957).

K. NIWA et G. SHIMAOKA - Journal of metals, Transactions AIME, 430 (1957).

R. CROFT - Research p. 23 (1957)

W.W. BEEMANN et coll - Handbuch der Physik *32* 440 Springer Verlag, Berlin (1957).

H.H. ATKINSON et P.B. HIRSCH - Phil. Mag. *3* 213 (1958).

A.T. GWATHMEY et R. CUNNINGHAM - Advances in Cat. Vol. X, *57* (1957)

V. LUZZATTI - Acta Cryst. *11* 827 (1958).

A. UBBELOHDE - Proc. of the 3rd Conference of Carbon, University of Buffalo p. 329 (1958).

B.E. WARREN - Acta. Cryst. *12* 837 (1959).

H. FRICKE et V. GEROLD - Z Metalkunde *50* 136 (1959).

R.L. WILD, W.T. OGIER, L.M. RICHARDS et J.C. NICKEL - J. Appl. Phys *30* 408 (1959).

H. SCHENCK et W. MARSCHLANKA - Arch. f. Eisenhüttenwesen *31* 271(1960)

J. MAIRE et J. MERING - Jour. Chim. Phys. n° 95 (1960)

R. L. WALKER, C.R. KINNEY et D.O. BAUMBACH - Journ. Chim. Phys. n° 95 (1960).

A. MICHEL - Bull. Soc. Chim. Série 5 mémoires 143 (1961).

A. HIVERT, M. MATHIEU et S. TACVORIAN - C.R. Acad. Sci *252* 1771

P. ALBERT C.R. Acad. Sci. *252* 2535 (1961).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :
Paris, le 14 mai 1965.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 157
1967